Ueber [Arylamin-azo]-acetondicarbonsäureäthylestercombinationen und die Umwandlung der Combinationsprodukte in heterocyklische Körper.

Eine neue Synthese
von heterocyklischen Sechserringen.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard-Karls Universität zu Tübingen vorgelegt von

Rudolf Koerbitz
aus Eisenberg, S.-A.

Jena 1912
Universitäts-Buchdruckerei von G. Neuenhahn

Von der Fakultät angenommen am 2. August 1912.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0087

Vorliegende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. C. Bülow,

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich diese Arbeit ausführte, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen und damit insbesondere auch der Dankbarkeit Ausdruck zu verleihen, die ich Herrn Professor Dr. Bülow für das mir persönlich bezeugte Wohlwollen während meiner Tübinger Studentenzeit entgegenbringe.

Gleichzeitig sei es mir gestattet, auch dem Vorstande des chemischen Instituts,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

für das mir bewiesene Interesse verbindlichst zu danken.

Einleitung und theoretischer Teil.

Ueber die Frage, ob bei der Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf 1 : 3 Diketoverbindungen und andere dieser Gruppierung entsprechende Körperklassen, wie β.Ketonsäuren und deren Ester, Hydrazone oder gemischte aliphatisch-aromatische Azoverbindungen entständen, war man lange Jahre hindurch schwankender Meinung und während dieser Zeit oft großen Irrtümern unterworfen.

So ist es gekommen, daß die sehr umfangreiche Literatur über diese Frage einen schwer entwirrbaren Knäuel von sich widersprechenden, zum Teil richtigen, zum großen Teil aber falschen und irrigen Angaben bildet und daß selbst Lehrbücher über diesen Gegenstand absolut falsche Lehren entwickeln [1]).

Da die Anschauungen über die Konstitution dieser Verbindungen während dieser Zeit der Unklarheit mehrere Wandlungen durchgemacht haben — dabei sich immer in die gegenteilige Anschauung umkehrend — und da die über diese Frage veröffentlichten Abhandlungen und Berichte fast durchweg die jeweilige Zeitanschauung widerspiegeln und daher verschieden zu bewerten sind, so ist bei der Beurteilung ihrer Richtigkeit und ihres praktischen

1) Ich führe hier z. B. den Meyer-Jakobson, 1. Aufl., an, der diese Azo-Hydrazonfrage in einem ganz falschen Lichte darstellt. Eine eben im Entstehen begriffene Neuauflage dieses Lehrbuchs dürfte diesen Gegenstand jetzt wohl anders behandeln.

Wertes das Datum der einzelnen Literaturstellen mit Bezug auf die in der betreffenden Zeit herrschende Anschauung hier von ziemlicher Wichtigkeit.

Es ist daher unumgänglich notwendig, in der Einleitung zur vorliegenden Arbeit, die auf diesem Gebiete liegt und sich in dem einen Teil [1]) gerade mit dieser Frage sehr eingehend befassen soll, eine historische Entwicklung der „Azo-Hydrazonfrage" dieser Verbindungen zu geben und nach Möglichkeit in die diesen Gegenstand betreffende Literatur in bezug auf ihre Richtigkeit etwas einzuführen, wobei ich, um später beim Verweisen auf diese Literaturstellen die Kenntnis ihrer richtigen oder falschen Auffassung voraussetzen zu können, die darin entwickelten Theorien hier mit wenigen Strichen skizzieren und vom Gesichtsfeld der Richtigkeit aus kurz beleuchten werde.

Dabei muß ich, um schon hier in der Einleitung ein geschlossenes Bild von der viel umstrittenen „Azo-Hydrazonfrage" zu geben, viele Punkte meiner Ausführungen vorausnehmen und bereits in diesem vorangestellten Teil behandeln.

Infolgedessen ist es erforderlich, hier schon Theorien zu entwickeln, die eigentlich nicht mehr der Einleitung angehören, sondern schon einen Teil der theoretischen Abhandlung bilden; ich muß daher bitten, den einleitenden Teil als ein besonderes Kapitel der theoretischen Abhandlung betrachten zu wollen.

I.

Es ist bekannt, daß Diazoverbindungen nicht nur mit aromatischen Phenolen und Aminen „gekuppelt" werden können, sondern daß sie mit ähnlicher Leichtigkeit auch

1) Dem dritten Teil.

in gewisse aliphatische Verbindungen eingreifen; es sind dies solche Körper, die eine an negative Gruppen gebundene Methylengruppe enthalten. Die Kuppelung kommt so zustande, daß die Diazogruppe in die durch ihre acidifizierenden Nachbarn selbst sauern Charakter erhaltende Methylengruppe eingreift und mit dieser in ganz analoger Weise wie mit aromatischen Phenolen und Aminen kuppelt.

Während man nun diesen fettaromatischen Combinationsprodukten längere Zeit hindurch[1]) ihrer Bildungsweise zufolge die Konstitution von Azoverbindungen zuschrieb, waren die Forscher seit 1888 entgegengesetzter Meinung geworden und hatten den Ausführungen Viktor Meyers[2]) folgend, allen diesen Verbindungen die Azoform abgesprochen und sich der Hydrazonform zugewandt. Alle Chemiker sprachen von jetzt an bei diesen Verbindungen — wobei sie die bisherigen Namen[3]) ständig in Anführungsstriche setzten — bald nur noch von der **sogenannten** „Benzol-azo-gruppe", dem **sogenannten** „Benzol-azoacetessigester" und von den früher irrtümlich angenommenen **„sogenannten gemischten Azoverbindungen"** und änderten die Azoform in die Hydrazonform ab. Man war der Formulierung als Hydrazone so sicher, daß man diese Erkenntnis als feststehende bewiesene Tatsache in die Lehrbücher aufnahm und davon sprach, daß „die derart gebildeten Verbindungen im graden Gegensatz zu der ursprünglichen Formulierung als Hydrazone aufzufassen seien"[4]) und daß man ihnen früher fälschlich die Azoform zugeschrieben und längere Zeit irrtümlicherweise an sogenannte „gemischte Azoverbindungen" geglaubt habe.

1) 1875—1888.

2) Ber. 21, 12 (1888).

3) Die alten Namen behielt man, wie es in den Lehrbüchern heißt, nur aus dem Grunde häufig noch bei, um durch den Namen ihre Entstehung besser anzudeuten.

4) Lehrbuch Meyer-Jakobson, 2. 1, S. 328.

Doch Viktor Meyer, der mit seinen Ausführungen den Anstoß zu dieser Umwälzung gegeben hatte, war dabei selbst einem Irrtum unterworfen gewesen.

Er nahm seine kritischen Untersuchungen über diese Konstitutionsfrage am Benzolazoacetessigester vor und nahm also dazu Stellung, ob man es bei dieser Verbindung wirklich mit einer Azoverbindung oder nicht vielmehr doch mit einem Hydrazon zu tun habe. Bis dahin hatte man dem Benzolazoacetessigester die Azoform zugesprochen. V. Meyer hatte nun die Hypothese aufgestellt, daß die Benzolazogruppe acidifizierende Eigenschaften besitze, und hatte Alkaliunlöslichkeit als Beweis gegen die Azoform hingestellt. Zur Beweisführung für die Konstitution des Benzolazoacetessigesters untersuchte er also dieses fettaromatische Produkt daraufhin und machte als Ergebnis seiner Untersuchung die Angabe, der Benzolazoacetessigester sei in Alkalien unlöslich.

Das war ein Irrtum von V. Meyer, denn der Benzolazoacetessigester „löst sich, namentlich in feiner Verteilung, spielend leicht, selbst in eiskalter einprozentiger Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf“ [1]).

Aus dieser angeblichen Alkaliunlöslichkeit zog Viktor Meyer den Schluß, daß im Benzolazoacetessigester die „Benzolazogruppe“ in Wirklichkeit eine Hydrazongruppe sein müsse, da ja der Acetessigester durch Einführung dieser Gruppe in sein Molekül seiner sauren Eigenschaften beraubt worden sei; der wahren Benzolazogruppe, die ja selbst acidifizierende Eigenschaften habe [2]), sei dies nicht zuzuschreiben. „Die Unlöslichkeit des

1) Ber. 32, 198 (1899).

2) Diese Hypothese V. Meyers von der acidifizierenden Eigenschaft der Benzolazogruppe ist meiner Ansicht nach übrigens auch im höchsten Grade anfechtbar. Zum mindesten hat die Hydrazongruppe sicherlich mehr acidifizierende Eigenschaft als die Benzolazogruppe, so daß Pechmann Ber. 25, 3191, Zeile 6 Alkalilöslichkeit im Gegenteil sogar

Körpers lasse also keinen Zweifel darüber, daß die Verbindung kein Azokörper, sondern ein Phenylhydrazon sei“ [1]). Man müsse also die Benzolazogruppe in die Hydrazonformel umändern.

Dieser Irrtum [2]) wurde verhängnisvoll, da man sich in der Folgezeit vielfach auf V. Meyers Ausführungen bezog und nun auch den anderen fettaromatischen Azoverbindungen die Hydrazonform gab. So tragen im folgenden Jahrzehnt sämtliche Arbeiten auf diesem Gebiet den Stempel von V. Meyers Irrtum, mit Ausnahme der Arbeit von Beyer und Claisen [3]), die sich nach den Resultaten ihrer Untersuchungen veranlaßt sahen, für ihre fettaromatischen Combinationen die Azoform beizubehalten, es sich dafür aber auch gefallen lassen mußten, von v. Pechmann [4]) betreffs der Azoformulierung ihrer Arbeit angegriffen zu werden.

Wenn nun auch Japp und Klingemann [5]) in aller Strenge den Nachweis führten, daß bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf *freie* Acetessig*säure* [6]) — wobei Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt — keine Azoverbindung, sondern eine Hydrazonverbindung entsteht, also kein Benzolazoaceton:

als Beweis für die Hydrazonformel seiner Verbindungen ins Feld führt. Wenn aber ein und dieselbe Tatsache von dem einen Forscher als strikter Beweis für die Azogruppierung, von dem anderen Forscher **als Beweis für das direkte Gegenteil** vorgebracht wird, so erhellt daraus ohne weiteres, wie geringen Wert eine solche Beweisführung hat.

1) Ber. 21. 12 (1888).

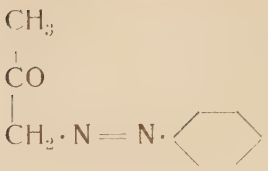
2) Zwar hat V. Meyer seinen Irrtum betreffs der angeblichen Alkaliunlöslichkeit des Benzolazoacetessigesters später selbst berichtigt, dennoch aber ist er, obwohl damit sein gegen die Azoform ins Feld geführtes Argument hinfällig wurde, weiter bei der Hydrazonform geblieben.

3) Ber. 21. 1697 (1888).

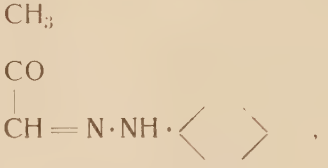
4) Ber. 25, 3192 (1892).

5) Ber. 20, 3398 (1897).

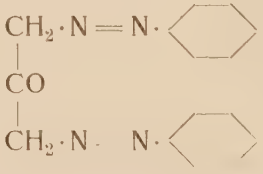
6) Annalen 247, 217.



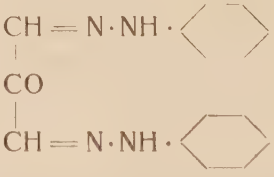
sondern Brenztraubenaldehydphenylhydrazon, oder, wie es in der Literatur meist bezeichnet wird, Methylglyoxalphenylhydrazon:



und wenn ferner auch v. Pechmann und Vanino nachwiesen, daß bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf *freie* Acetondicarbon*säure* — wobei wiederum wie bei der Acetessigsäurecombination CO_2 abgespalten wird — gleichfalls keine Azoverbindung, sondern eine Hydrazonverbindung entsteht, also kein Disbenzolazoaceton



— wie v. Pechmann in einer früheren Arbeit angegeben hatte und jetzt widerrief —, sondern Mesoxalaldehyddihydrazon:



so hatte in diesen Fällen die Umlagerung der Azogruppe in die Hydrazongruppe einen tieferen Grund. Es war also

übereilt und übers Ziel hinausgeschossen, wenn man nun nach diesen wenigen Fällen, in denen die Hydrazonform wirklich nachgewiesen war, verallgemeinerte und nun auch die anderen fettaromatischen Azoverbindungen durchweg für Hydrazone erklärte.

Es war also auch übers Ziel hinausgeschossen, wenn v. Pechmann, als er in seiner zweiten Arbeit über Acetondicarbonsäurekuppelung sein angebliches Disbenzolazoaceton als ein Dihydrazon erkennen und seine erste Arbeit dahingehend korrigieren mußte, nun mit der Azoform bei fettaromatischen Verbindungen überhaupt brach und auch den von Beyer und Claisen[1]) durch Kuppelung von Diazobenzolchlorid mit 1.3 Diketonen erhaltenen Verbindungen durchweg die Azoform absprach und auch hier dafür die Hydrazonform eingesetzt wissen wollte.

Diese Verallgemeinerung war vollkommen unberechtigt, denn daß in den beiden oben angeführten Fällen keine Azokörper, sondern Hydrazone entstanden waren, oder vielmehr, daß sich die ursprüngliche Azogruppierung in die Hydrazonform umgelagert hatte, das hatte, wie schon erwähnt, seinen besonderen Grund. Und der lag darin, daß in diesen beiden Fällen **bei dem Kuppelungsvorgang eine molekulare Spaltung** stattgefunden hatte.

Denn durch die dabei erfolgende Abspaltung von Kohlendioxyd hat die mit der Benzolazogruppe gekuppelte Methylengruppe ja eine ganz andere Stellung im Molekül und damit auch einen ganz anderen Charakter bekommen.

Es ist bekannt, daß *von den aliphatischen Verbindungen nur solche mit einer ganz bestimmten Atomgruppierung* dazu befähigt sind, mit aromatischen Diazobenzolsalzen zu kuppeln und daß solche kuppelungsfähigen aliphatischen Verbindungen eine saure Methylen-

1) Ber. 21, 1697 (1888).

gruppe besitzen müssen, d. h. eine zwischen zwei acidifizierenden Gruppen stehende CH_2-Gruppe. Daß Methylengruppen mit nur einer benachbarten CO-Gruppe diese Fähigkeit nicht besitzen, ist selbstverständlich, sonst müßte jede beliebige Ketoverbindung combinationsfähig sein.

Wenn nun aber bei einem Kuppelungsvorgang, wie z. B. bei der v. Pechmannschen Acetondicarbonsäurecombination, von der gekuppelten Methylengruppe die benachbarte CO_2-Gruppe abgespalten wird und die Methylengruppe, eines ihrer acidifizierenden Nachbarn beraubt, dadurch selbst ihren sauern Charakter verliert, so liegt es auf der Hand, daß durch die erfolgte Abspaltung die Azogruppe ihre Existenzbedingung verliert und infolgedessen in ein Hydrazon übergeht.

Eine solche CO_2-Abspaltung von der Methylengruppe, also von dem „C-Atom, das mit der chromophoren N:N-Gruppe in direkter Verbindung steht", findet aber sowohl bei Japp und Klingemanns Acetessigsäurecombination, als auch bei Pechmanns Acetondicarbonsäurekuppelung statt, also in beiden Fällen ist es ein ganz natürlicher und von vornherein zu erwartender Vorgang, daß demgemäß als Combinationsprodukte Hydrazone und keine Azokörper entstehen.

Da also bei einer solchen molekularen Spaltung der Natur dieser Verbindungen gemäß Hydrazone entstehen müssen, so war es zu erwarten, daß man umgekehrt Azokörper erhalten müsse, wenn man die Reaktion so leitete, daß die CO_2-Abspaltung verhindert wurde.

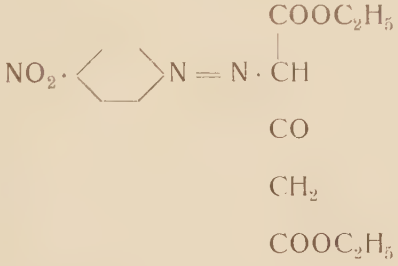
Tatsächlich gelang dies im Jahre 1901 Bülow und Höpfner[1]), die damit entgegen den allgemeinen Anschauungen nachwiesen, daß die bisherige unbedingte Hydrazontheorie falsch sei und daß es sehr wohl gemischte ali-

1) Ber. 34, 73 (1901).

phatisch-aromatische Azoverbindungen gäbe; besonders interessant ist es, daß sie diesen Nachweis gerade an der v Pechmann schen Combination, also mit Acetondicarbonsäure als aliphatischer Componente durchführten.

Von der Erwägung ausgehend, daß die den Combinationen mit aliphatischen Keto*säuren* entsprechenden Kuppelungsprodukte der Keto*ester* erfahrungsgemäß beständigere und meist gut isolierbare Verbindungen sind und daß also die gefährdeten und zur Abspaltung neigenden Carboxylgruppen durch ihre Veresterung vor der Abspaltung geschützt werden, führten sie die Combination anstatt, wie v. Pechmann, mit Acetondicarbon**säure** mit dem Acetondicarbon**säureester** aus, und zwar wählten sie, offenbar um die Acidität der Carboxylgruppen zu ihrem Schutz noch zu verstärken — was übrigens überflüssig ist, wie sich später erwiesen hat — als Azocomponente das p.Nitranilindiazoniumchlorid.

Es stellte sich heraus, daß beim Kuppeln des der Ketosäure entsprechenden Ketoesters die Combination in glatter Reaktion und ohne irgendwelche molekulare Spaltung vor sich geht und daß als Reaktionsprodukte **keine Hydrazone,** sondern **Azokörper** entstehen; Bülow-Höpfner erhielten also, als sie molekulare Mengen Ketoester und Azocomponente zusammenlegten, in glatter Reaktion als einziges Combinationsprodukt



d. h. [p.Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.

Damit war der zur Aufklärung der Azohydrazonfrage führende grundlegende Satz festgelegt, daß bei aliphatisch-aromatischen Combinationen Hydrazone immer dann entstehen und entstehen müssen, wenn an dem der Benzolazogruppe benachbarten C-Atom molekulare Spaltung eintritt.

Dieser in der Folgezeit als richtig erkannte und zum Gesetz gewordene Satz hat so allgemeine Gültigkeit, daß er nicht nur wie in den bisherigen Fällen für die Abspaltung der CO_2-Gruppe gilt, sondern seiner Natur gemäß überhaupt für jede elektronegative Radikale, die von dem mit der chromophoren N:N-Gruppe in direkter Verbindung stehenden C-Atom abgespalten wird; er gilt also auch für die an dem betreffenden C-Aton sitzende Ketogruppe, oder richtiger ausgedrückt, auch für die Abspaltung der Acylgruppe.

Ein typisches Beweisbeispiel einer solchen Acylabspaltung, die ganz anders verläuft und mit der CO_2-Abspaltung tatsächlich nur das eine gemein hat, daß sie ebenfalls an dem betreffenden und bei Abspaltungen sich so charakteristisch verhaltenden C-Atom stattfindet, ist durch die von Japp und Klingemann[1]) ausgeführte Combination von Diazobenzolchlorid mit dem substituierten Acetessigester, dem Methylacetessigester, gegeben. Ich führe von der ganzen Reihe der substituierten Acetessigester gerade diesen als klassisches Beispiel an, weil er in der Azo-Hydrazonfrage von großem historischen Interesse ist und in der Diskussion in der Literatur eine große Rolle spielt.

Hier im Methylacetessigester war die Carboxylgruppe durch die Veresterung geschützt und wurde daher bei der Combination vor ihrer Abspaltung bewahrt. Dafür wurde

1) Ber. 20, 2942 [1887]; Annalen der Chemie 247, 190.

die Acetylgruppe abgespalten; also wieder eine, wenn auch andersartige Abspaltung von dem der Benzolazogruppe benachbarten C-Atom und folglich wiederum Entstehung eines Hydrazons und keiner Azoverbindung. Das resultierende Combinationsprodukt war also nicht „Benzolazopropionsäure“ [1]), wie es zuerst von seinen Entdeckern genannt worden war, sondern, wie später nachgewiesen wurde, das mit dieser Azoverbindung isomere Hydrazon, das Brenztraubensäurephenylhydrazon.

Diese Acetylabspaltung im Methylacetessigester fand als eine „höchst interessante und merkwürdige Reaktion“ eine lebhafte Erörterung, und Viktor Meyer [2]) erschien diese Abspaltung so rätselhaft und unmotiviert, daß es nach seinen Worten „absolut nicht einzusehen sei, warum der sonst ganz beständige Methylacetessigester um so vieles leichter gespalten werden solle, als der Acetessigester“.

Viktor Meyer suchte daher nach einer Erklärung für die Acetylabspaltung und wollte sie dann so begründen, daß der Eintritt einer zweiwertigen Hydrazongruppe ins Molekül die Acetylgruppe verdrängt habe. Die Abspaltung des Acetyls, welche die zwei für den Eintritt der bivalenten Hydrazongruppe nötigen Plätze frei mache, sei also ein Beweis dafür, daß der Diazorest das Bestreben habe, in der tautomeren Hydrazonform zu reagieren und als die *zweiwertige Gruppe* $C_6H_5—NH—N:$ ins Molekül einzutreten, denn **die einwertige Gruppe $C_6H_5—N:N—$** könne in das Molekül des Methylacetessigesters **ohne Spaltung des Moleküls** eintreten.

Diese Erklärung Viktor Meyers halte ich für falsch; sie ist nach anderen experimentell begründeten Tatsachen ganz unhaltbar, und ich werde an Hand dieses Beweis-

1) Den Ester hatten Japp und Klingemann nach der Kombination gleich wieder verseift. Daher also die Säure.

2) Ber. 21, 15 (1888).

materials später noch einmal auf diese Abspaltungstheorie V. Meyers zurückkommen. Es ist nämlich gerade umgekehrt; nicht weil eine zweiwertige Hydrazongruppe ins Molekül trat, wurde die Acetylgruppe — resp. in anderen Fällen die CO_2-Gruppe abgespalten, sondern erst, **weil** die **Acetylgruppe abgespalten** wurde und die gekuppelte Methylengruppe, als „das mit der chromophoren N:N-Gruppe in direkter Verbindung stehende C-Atom", so seines einen acidifizierenden Nachbarn beraubt wurde, **darum** lagerte sich die Azogruppe um und trat **als Hydrazongruppe** ins Molekül. V. Meyer hat also hier Ursache und Wirkung vertauscht.

Seine Anschauung, daß die Abspaltungen nur durch die Verdrängung von seiten der ins Molekül eintretenden Hydrazongruppe zu erklären seien und daß sie gleichbedeutend wären mit der Notwendigkeit, für die eintretende Gruppe Platz zu schaffen, läßt sich nicht in Einklang bringen mit der Spaltung bei der Acetessigsäure- und der Acetondicarbonsäurekuppelung, bei der die zwei Hydrazongruppen beide in das Molekül eintreten könnten, ohne daß sie es nötig hätten, für ihren Eintritt erst durch Abspaltung der Carboxylgruppen „die nötigen Plätze frei zu machen". Denn bei der Acetondicarbonsäure könnte die Hydrazongruppe *„sich einfach unter Ersatz des Wasserstoffs* ***ohne*** *Verdrängung anderer Gruppen in das Molekül einfügen"* [1]).

Dennoch werden auch bei der Acetondicarbonsäure beim Kuppeln zwei Gruppen abgespalten, trotzdem die von V. Meyer ausgeführte Begründung für Abspaltung hier theoretisch hinfällig ist. Auch hier ist eben die von ihm angenommene *Ursache tatsächlich nur* die *Wir-*

1) Es sind dies dieselben Worte, die für V. Meyers Verdrängungstheorie im Meyer-Jakobson ausgeführt und ähnlich auch von ihm selbst ausgesprochen werden.

kung: Nicht weil zwei Hydrazongruppen ins Molekül treten, werden die beiden Carboxylgruppen abgespalten — das wäre bei der Acetondicarbonsäure ganz unbegründet — sondern **weil** die beiden nicht durch Veresterung geschützten Carboxylgruppen **abgespalten** werden, treten die Diazoreste als Hydrazongruppen ins Molekül. Die Abspaltung und die Hydrazonbildung steht also hier auch wieder im Verhältnis von Ursache und Wirkung, und zwar in *der* Reihenfolge, wie diese beiden Begriffe eben angeführt wurden.

Daß Viktor Meyers Auffassung von der Verdrängung der Gruppen durch die zweiwertige Hydrazongruppe falsch ist, dafür läßt sich auch nach anderer Richtung hin der Beweis sehr leicht erbringen.

War nämlich schon durch die Fälle, in denen negative Gruppen abgespalten wurden, ohne daß für die Hydrazongruppe erst hätte Platz geschaffen werden müssen, Viktor Meyers Verdrängungstheorie im höchsten Maße entkräftet, so wird seine Anschauung von der Verdrängung der Acetylgruppe durch die Hydrazongruppe ganz unhaltbar gegenüber der Reihe der Fälle, in denen eine Acetylgruppe abgespalten wird, ***ohne** daß überhaupt eine **Hydrazongruppe** ins Molekül tritt.*

Dies ist der Fall bei den acylierten Acetessigestern und überhaupt bei allen zweifach acylierten Essigestern, also z. B. beim Diacetessigester. Denn es entstehen beim Kuppeln mit diesen Verbindungen, wie Bülow-Hailer[1]) in einer besonderen Arbeit nachgewiesen haben, wahre Azokörper und keine Hydrazone, und *trotzdem* wird dabei eine *Acetylgruppe* resp. *Acylgruppe abgespalten.* (Immer der Acylrest der schwächeren Säure.) Wenn also überhaupt gar keine Hydrazongruppe ins Molekül

1) Ber. 35, 915 (1902).

eintritt, dann ist hier eine Verdrängung durch diese zweiwertige Gruppe natürlich von vornherein ausgeschlossen und damit Viktor Meyers Theorie ganz unhaltbar geworden.

Und nun kommt die Probe aufs Exempel, die einwandfrei nachweist, daß tatsächlich die *Hydrazonbildung* ***erst die Folge*** *der Acetylabspaltung* ist. Führt man nämlich in diesen Verbindungen, in denen also gar keine Hydrazongruppe eingetreten ist, und bei denen von einer „Verdrängung" durch dieselbe gar nicht die Rede sein kann, durch irgendwelche Umstände nochmals eine Acylabspaltung herbei, so entstehen, wie Hailer nachwies, typische Hydrazone. Die Azogruppe geht also *erst infolge dieser Abspaltung* in die Hydrazongruppe über.

Ich muß hier aus bestimmten Gründen noch einmal auf das Abspaltungsgesetz zurückkommen.

In der Literatur finde ich dieses Gesetz über die molekulare Spaltung und den Uebergang der Azogruppe in die Hydrazonform in einer Fassung, die in einem wesentlichen Punkte nicht scharf genug ausgedrückt ist. Es heißt dort, daß die fettaromatischen Azokörper in sekundärer Reaktion in Hydrazone übergehen, wenn durch irgendwelche Umstände eine elektronegative Atomgruppe von demjenigen C-Atom abgespalten wird, welches mit der N:N-Gruppe in direkter Verbindung steht.

Das ist nicht scharf genug präzisiert und kann zu der irrtümlichen Ansicht führen, daß bei *jeder* derartigen Spaltung die Azogruppe in die Hydrazonform übergeht. Vor allem aber wird diese Formulierung dem tieferen Sinn und dem eigentlichen Wesen des bei der Spaltung und Umlagerung sich vollziehenden Vorgangs nicht gerecht. Die molekulare Spaltung an sich ist ja dabei ganz gleichgültig; erst die durch die Abspaltung tief eingreifende Veränderung des Moleküls hinsichtlich seiner Atomgrup-

pierung ist der springende Punkt. Es handelt sich nämlich darum, daß bei der Abspaltung, entweder der CO_2-Gruppe oder der Acylgruppe, das saure Methylenradikal des einen seiner beiden acidifizierenden Nachbarn beraubt und dadurch selbst seines sauern Charakters entkleidet wird. Letzterer aber ist die Existenzbedingung für die Azogruppe; darum steht und fällt die Azoform mit dem Sein oder Nichtsein seiner *beiden* acidifizierenden Nachbarn.

An diesem Punkte nun setzt die ungenaue bisherige Fassung des Abspaltungsgesetzes ein. Ich habe bei der eben ausgeführten Erörterung im Gegensatz zu der bisherigen Fassung immer scharf betont und gesperrt gedruckt: Die beiden acidifizierenden Nachbarn. Wenn nun aber das betreffende C-Atom nicht *zwei,* sondern **drei** acidifizierende Nachbarn hat — wie wir diesen Fall in den zweifach acylierten Essigestern realisiert sehen, wobei die Methylengruppe zur Methingruppe wird — dann kann ruhig und ohne Gefahr für die Azogruppe eine Spaltung eintreten, ohne daß die Azokörper in Hydrazone übergehen; denn nach der Abspaltung einer Acylgruppe steht ja die Methylengruppe dann immer noch zwischen zwei acidifizierenden Nachbarn. Tatsächlich entstehen beim Kuppeln solcher Verbindungen, wie z. B. des Diacetessigesters, **trotz** der dabei erfolgenden **Acetylabspaltung,** Azokörper und **keine Hydrazone.**

Nach der bisherigen Fassung des Abspaltungsgesetzes könnte man dieses wichtige Gesetz hier also für falsch und unzutreffend halten. Das ist in Wirklichkeit nicht der Fall. Wenn man das Abspaltungsgesetz allerdings in der bisherigen Fassung haarscharf und dem Buchstaben nach in Anwendung bringt, dann erweist es sich in solchen Fällen, wie bei dem Diacetessigester allerdings als unrichtig; wenn man es dagegen in seinem tieferen Wesen erfaßt und in der von mir formulierten Fassung anwendet,

dann wird seine absolute Richtigkeit gerade durch diese komplizierteren Fälle bis zur Evidenz erwiesen.

So sind gerade diese anfangs scheinbar nicht zutreffenden Fälle ein wertvolles Beweismaterial für die Abspaltungsregel, da sie infolge ihrer äußerlich scheinbaren Abweichung und doch innerlich vollkommen zutreffenden Richtigkeit das Wesen dieses Gesetzes in seinem innersten Kern treffen.

Das hat sich vollkommen bestätigt; Prüfungsbeispiele auf die tatsächliche Richtigkeit dieser neu formulierten Fassung des Gesetzes ergaben Resultate von glänzender Beweiskraft: Beim Kuppeln der acylsubstituierten Acetessigester entstanden, wie wir sahen, trotz der Abspaltung einer Acylgruppe, im scheinbaren Widerspruch mit dem Abspaltungsgesetz keine Hydrazone, sondern Azokörper. Der Grund dafür war der, daß das betreffende C-Atom *von drei* acidifizierenden Nachbarn ohne Gefährdung *einen* verlieren konnte. Wenn man nun, wie Hailer ausführt, an der so entstandenen Verbindung durch irgend welche Umstände nochmals eine Acylabspaltung herbeiführt, so entstehen jetzt tatsächlich typische Hydrazone. Denn durch die jetzt erfolgte zweite Acylabspaltung hat „das mit der chromophoren N:N-Gruppe in direkter Verbindung stehende C-Atom" nunmehr *nur noch eine* benachbarte acidifizierende CO-Gruppe. Die Azogruppe hat also durch die zweite Acylabspaltung ihre Existenzfähigkeit verloren und geht nunmehr in die Hydrazongruppe über.

Damit ist meine Anschauung als richtig erwiesen, daß es *bei dem Abspaltungsgesetz ein tiefeinschneidender Unterschied ist, ob das betreffende C-Atom drei acidifizierende Nachbarn hat oder ob es nur zwei hat.*

Aus einem besonderen Grunde sah ich mich veranlaßt, im Vorstehenden noch einmal auf das Abspaltungs-

gesetz zurückzukommen und seine ungenaue Fassung in Richtigkeit zu stellen. Es könnten nämlich, als ich bei meiner Stellungnahme zu V. Meyers Theorie bereits den Diacetessigester anführte, Zweifel an der Richtigkeit der Abspaltungsregel aufgetaucht sein, da ja bei dieser Verbindung trotz der erfolgten Abspaltung ein Azokörper und kein Hydrazon entstand.

Es ist also unbedingt erforderlich, dem Abspaltungsgesetz nunmehr die richtige Formulierung zu geben. Es wäre etwa so zu formulieren:

Wenn bei aliphatisch-aromatischen Combinationen von demjenigen C-Atom, welches mit der chromophoren N:N-Gruppe in direkter Verbindung steht, eine oder zwei elektronegative Gruppen abgespalten werden, und wenn das Molekül durch diese Abspaltung eine derartige veränderte Atomgruppierung erhält, daß das betreffende C-Atom ***nur noch eine*** *CO-Gruppe als acidifizierenden Nachbarn behält, so gehen die fettaromatischen Azoverbindungen in sekundärer Reaktion regelmäßig in Hydrazone über.*

Man ist also in der Azohydrazonfrage nach dem heutigen Stand zu der Erkenntnis gekommen, daß bei fettaromatischen Combinationen je nach dem Verlauf des Kuppelungsvorganges teils Azokörper, teils Hydrazone entstehen und daß demnach die von 1888 bis etwa 1900 herrschende Hydrazonauffassung und ebenso auch die bis 1888 geltende Anschauung falsch waren.

Wenn man nun die Regel aufgefunden hatte, daß Hydrazone sich nur bei bestimmten Abspaltungen von elektronegativen Gruppen bilden, so steht dem ein besonderer Fall entgegen, in dem *ohne eine* derartige *Abspaltung* ein Hydrazon entsteht. Es ist dies die von

Richard Meyer ausgeführte Combination mit Malonsäureester, bei der nicht die Benzolazomalonsäure entstand, sondern, wie R. Meyer nachwies, die Hydrazonverbindung, nämlich das Mesoxalsäurephenylhydrazon.

Doch auch in diesem Fall, der infolge der besonderen Gruppierung der aliphatischen Componente, einen ganz eigenen Typus darstellt, hat die Entstehung des Hydrazons einen tieferen Grund und bedeutet keineswegs eine Ausnahmeerscheinung und eine Durchbrechung des Azohydrazongesetzes. Der Malonsäureester hat eine von all' den anderen aliphatischen Componenten wesentlich abweichende und ganz besondere Gruppierung; wir haben es hier, entgegen den bisher betrachteten Combinationen, weder mit einem Diketon noch mit einem Ketonsäureester zu tun, sondern mit einem Doppelester, bei dem die Methylengruppe fest verankert zwischen zwei Carbäthoxylgruppen sitzt. Das Wesentliche am Malonsäureester ist also, daß er nicht eine einzige Ketogruppe als Nachbarn hat.

Bülow-Ganghofer[1]) machten die Malonsäureestercombinationen zum Gegenstand einer besonderen Arbeit. Auf Grund ihrer Untersuchungen kamen sie zu dem Ergebnis, daß nur dann Azokörper entstehen können, wenn einer der beiden acidifizierenden Nachbarn der kuppelnden Methylengruppe eine Ketogruppe ist und wenn eins der beiden Methylenwasserstoffatome unter Uebergang in die Enolform an das Sauerstoffatom der benachbarten Ketogruppe treten kann, mit anderen Worten, daß also nur 1·3 Diketone, β.Ketonsäureester und ähnliche Ketoverbindungen beim Kuppeln mit Diazoverbindungen Azokörper ergeben. Dieser Bedingung entspricht der Malonsäureester aber nicht.

Der Erkenntnis, daß bei der fettaromatischen Azogruppierung das labile H-Atom eine Rolle spielen müsse,

1) Ber. 37, 4169 (1904).

war man schon mehrere Jahre vorher ziemlich nahe gekommen. Denn schon 5 Jahre vorher findet man in der Literatur[1]) formuliert, daß die CH-Gruppe aliphatischer Verbindungen, wenn sie mit dem chromophoren N:N und zwei negativen Radikalen zusammenhängt, als eine auxochrome Gruppe der Fettreihe anzusehen sei, die den auxochromen NH_2 und OH der aromatischen Componenten an die Seite zu setzen wäre.

Nach Bülow-Ganghofer gilt hinsichtlich der erforderlichen auxochromen Gruppe also das allgemeine Gesetz:

„Legt man eine aromatische Diazoniumverbindung mit einem aliphatischen Componenten zusammen, welcher eine saure Methylengruppe enthält, so entstehen Azoverbindungen, falls die Möglichkeit vorhanden ist, daß eins der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe an das Sauerstoffatom einer benachbarten Ketogruppe treten kann. Das so gebildete enolische Hydroxyl spielt die Rolle einer orthoständigen, auxochromen Gruppe".

Der Bülow-Ganghoferschen Regel gemäß wird der Benzolazodiacetbernsteinsäureester, der bis jetzt auf seine wahre Konstitution noch nicht näher untersucht worden ist und *der in der Literatur heute noch als Azoverbindung gilt,* über kurz oder lang *sicherlich auch* noch als *Hydrazon* nachgewiesen werden. Nach dem Bülow-Ganghoferschen Enolgesetz **kann** beim Kuppeln des Diacetbernsteinsäureesters **gar keine Azoverbindung entstehen,** da ihm die zur Bildung der Azogruppierung erforderlichen Bedingungen fehlen. Er hat keine mit einer Ketogruppe zusammenhängende Methylengruppe, und so ist ihm die Möglichkeit zur Bildung der auxochromen enolischen Hydroxylgruppe vollkommen abgeschnitten.

Den Eigenschaften dieser Verbindung nach kann nach meiner Ansicht schon heute eigentlich gar kein Zweifel mehr

1) Bülow, Ber. 32, 198 (1899).

bestehen, daß der bis jetzt sogenannte „Benzolazodiacetbernsteinsäureester“ kein Azokörper ist, da er vollkommen weiße Farbe hat. Da er außerdem die Bülowsche Reaktion gibt, ist er als charakterisiertes Hydrazon schon heute so gut als bewiesen. Demnach kann der Benzolazodiacetbernsteinsäureester mit vollem Recht als Beleg für die Bülow-Ganghofersche Regel angeführt werden; unter keinen Umständen indes darf man ihn seinem jetzigen Namen nach als *Gegen*beweis gegen die Bülow-Ganghofersche Regel vorbringen, da er als Azokörper nicht im geringsten bewiesen ist. Natürlich wird die definitive Konstitutionsaufklärung von größtem Interesse für das Bülow-Ganghofersche Gesetz sein, denn wenn etwas sich tatsächlich bestätigt, was man auf Grund eines Gesetzes schon voraussagen konnte, so besagt das deutlich, welchen Wert ein solches Gesetz hat.

Wenn wir es im Benzolazodiacetbernsteinsäureester mit einem Hydrazon zu tun haben — und darüber besteht kein Zweifel — so findet auch *die auffallende Tatsache* ihre volle Aufklärung, *daß der Diacetbernsteinsäureester* ***trotz seiner zwei*** *ganz gleichen* ***Methingruppen nur mit einem Molekül*** *Azocomponente in Reaktion tritt.* Die H-Atome der *beiden* Methingruppen sind eben schon *beide* durch die *eine* Hydrazongruppe engagiert, und eine zweite Kuppelung ist daher ganz unmöglich. Die sich dabei ergebende Hydrazongruppierung $NH \cdot N\begin{matrix} C \\ \diagdown\diagup \\ C \end{matrix}$ ist keineswegs etwas Ungewöhnliches, da auch andere solche Fälle bekannt sind. Die Tatsache des nur einmal Kuppelns deckt sich also vollkommen mit der Hydrazonauffassung, denn wenn der Körper ein Hydrazon ist, dann *kann er gar nicht zweimal* kuppeln.

Durch die Hydrazonauffassung findet auch die in allerhöchstem Grade auffallende Erscheinung, daß beim

Diacetbernsteinsäureester, entgegen den anderen analogen Verbindungen, z. B. dem Diacetessigester oder dem vielbesprochenen Methylacetessigester, **keine Acetylabspaltung** stattfindet, ihre sehr natürliche Aufklärung. Der sehr einfache Grund ist der, daß hier eine Abspaltung nicht notwendig ist, weil der Hydrazongruppe die beiden Methingruppen zu ihrer Bindung zur Verfügung stehen und weil demgemäß *schon ohne Abspaltung Platz* für die bivalente Hydrazongruppe vorhanden ist.

Diese Erscheinungen decken sich alle derartig vollkommen, daß nirgends eine Lücke in der logischen Konsequenz dieser Auffassung vorhanden ist.

Ich glaube damit die richtige Erklärung gefunden zu haben für die beiden am Diacetbernsteinsäureester zutage tretenden auffälligen Erscheinungen, also erstens, daß dieser Ester sich trotz seiner beiden Methingruppen nur mit einem Molekül Azokomponente vereinigt und daß er zweitens in ganz unmotiviertem Gegensatz zum Methylacetessigester und allen acylierten Acetessigesterderivaten keine Acetylgruppe abspaltet.

Das Bülow-Ganghofersche Gesetz scheint mir noch für eine andere als rätselhaft angesprochene Erscheinung die ganz natürliche Erklärung zu bringen; ich meine die bei der Combination des Methylacetessigesters schon erwähnte Acetylabspaltung, die überhaupt bei allen substituierten Acetessigesterderivaten erfolgt.

Ich erwähnte bereits, daß V. Meyer diese Abspaltung beim Methylacetessigester als eine ganz rätselhafte Erscheinung ansprach, die er sich dann so erklärte, daß die Acetylgruppe durch den Eintritt der zweiwertigen Hydrazongruppe aus dem Molekül hinausgedrängt werde.

Daß diese Verdrängungstheorie jedoch falsch ist, wies ich bereits damit nach, daß solche Abspaltungen auch erfolgen, wenn von einer Verdrängung gar nicht die Rede

sein kann, und zweitens, daß sich auch in einer ganzen Reihe von Fällen Acetylgruppen abspalten, in denen überhaupt gar keine Hydrazongruppe ins Molekül eintritt.

Man wird kaum fehlgehen, wenn man die Ursache dieser Acetylabspaltung in dem Bülow-Ganghofer-schen Gesetz erblickt. Man vergegenwärtige sich nur die Methylacetessigestercombination an Hand dieses Gesetzes:

Ein Azokörper ***kann*** *nicht entstehen,* weil kein labiles H-Atom zur Enolbildung vorhanden ist, *ein Hydrazon* ***kann*** *nicht entstehen,* weil gleichfalls kein labiles H-Atom, hier zur Hydrazonbildung, vorhanden ist; *also* ***muss*** *unter allen Umständen,* wenn die Diazogruppe ins Molekül eingreift, unbedingt *eine Abspaltung erfolgen,* um Platz für die ins Molekül eintretende Gruppe zu schaffen.

Der Unterschied der beiderseitigen Anschauung und Begründung der Acetylabspaltung springt deutlich ins Auge: ich sprach bei meiner Begründung absichtlich weder vom Eintritt der Azogruppe, noch der Hydrazongruppe, sondern ausdrücklich vom Eintritt der Diazogruppe und kam zu dem Resultat, daß *unter allen Umständen, sei es ein Hydrazon oder sei es ein Azokörper,* unbedingt eine Acetylgruppe abgespalten werden muß. V. Meyer dagegen geht bei seiner Begründung von der irrtümlichen Voraussetzung aus, daß *eo ipso ein Hydrazon* entstände. Diese Voraussetzung ist aber als falsch erwiesen, und wenn die Voraussetzung falsch ist, dann ist auch der Beweis falsch, und daß der Beweis falsch ist, sieht man klar daraus, daß V. Meyers Begründung nur auf das eine Beispiel des Methylacetessigesters, nicht aber auf die anders substituierten Acetessigester, z. B. den Acetylacetessigester und die ganze Reihe der acylsubstituierten Acetessigester, zutrifft.

Wenn also, wie V. Meyer hervorhebt, beim Kuppeln des Methylacetessigesters „die Diazogruppe als zweiwertige Hydrazongruppe ins Molekül eintritt", so ist dies nur die logische Folge der, gemäß dem Bülow-Ganghoferschen Enolgesetz, eingetretenen Spaltung; denn nach der erfolgten Acetylabspaltung hat hier bei der Methylacetessigesterkuppelung die Methylengruppe dann nur noch *einen* acidifizierenden Nachbarn.

Das Bülow-Ganghofersche Gesetz beweist also ebenfalls, daß die Hydrazongruppe erst die Folge, nicht die Ursache der Acetylabspaltung ist und daß also die Abspaltung nicht erfolgt, **weil** ein Hydrazon entsteht, sondern **daß** ein Hydrazon entsteht, weil die Acetylabspaltung — aus anderen zwingenden Gründen — erfolgen mußte.

Die vorstehenden Ausführungen dürften über manche Unklarheit auf dem Gebiete der Azo-Hydrazonfrage Aufklärung gebracht haben.

Die weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, an komplizierteren Combinationen die Art der Kuppelung zu studieren und Charakter und Konstitution dieser gemischten Combinationsverbindungen — ich vermeide hier den Ausdruck „gemischte Azoverbindungen", um nicht in den gegenteiligen Fehler der Hydrazonepoche zu verfallen — mit Bezug auf die Azo-Hydrazonfrage aufzuklären; ferner durch Ueberführung fettaromatischer Combinationsprodukte in heterocyklische Ringe weiteren Aufschluß in der Konstitutionsfrage dieser Verbindungen zu erbringen.

Zum Gegenstand meiner Untersuchungen, die zu ganz überraschenden Weiterungen führten und gänzlich neue und bis dahin unbeachtete Gesichtspunkte in die Azo-Hydrazonfrage brachten, nahm ich die Acetondicarbonsäureestercombinationen, die sich infolge der ganz speziellen

Gruppierung, *mit zwei saueren Methylengruppen* und *einem* ihnen *gemeinsamen acidifizierenden Nachbarn,* in ganz hervorragendem Maße dazu eignen, in komplizierteren Fragen Aufschluß zu erhalten.

II.

Nachdem Bülow-Höpfner gezeigt hatten, daß beim Kuppeln des Acetondicarbonsäureesters mit p.Nitranilindiazoniumchlorid die Combination ohne molekulare Spaltung vor sich ging und daß man infolgedessen einen wahren Azokörper und keine Hydrazonverbindung als Reaktionsprodukt erhielt, war zunächst noch die Frage offen, ob die Reaktion auch bei der Zusammenlegung mit anderen, neutralen, Azocomponenten ohne molekulare Spaltung erfolgte oder ob nur die acidifizierende Nitrogruppe des von Höpfner als Azocomponente angewandten p.Nitranilins die CO_2-Gruppe vor der Abspaltung geschützt hatte. Dies war erforderlich, da v. Pechmann, bei dem diese Spaltung eingetreten war, bei seiner Acetondicarbon*säure*combination auch nur eine neutrale und keine saure Azocomponente angewandt hatte. Daß auch mit anderen Diazolösungen die Combination ohne molekulare Spaltung vor sich geht, wurde dann durch die Untersuchungen Bülow-Göllers[1]) erwiesen, welche die Kuppelung mit den neutralen Diazolösungen des Anilins, o- und p-Toluidins und m.Xylidins in derselben Weise ausführten; es erwies sich, daß die Carboxylgruppen durch ihre Veresterung vor ihrer Abspaltung geschützt sind und andere acidifizierend wirkende Schutzgruppen nicht nötig haben.

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die aliphatisch-aromatischen Azoverbindungen habe ich noch einige andere kompliziertere Arylamindiazoniumverbindungen über

1) Tübinger Dissertat. 1910.

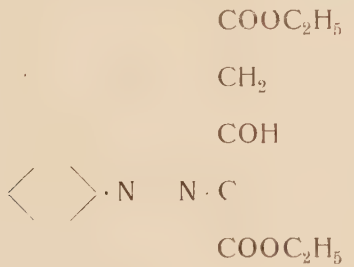
ihre Combinationsfähigkeit mit dem Acetondicarbonsäureester und über die Art und Weise ihrer Kuppelung untersucht, und zwar die Diazoniumverbindungen des

α. und β. Naphtylamins,
o. und p. Anisidins,
o. und p. Phenetidins.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß diese Verbindungen unter den gegebenen Bedingungen in derselben Weise kuppeln, wie die von Göller ausgeführten Combinationen; indessen sind sie etwas diffizilerer Natur und müssen nach anderen Methoden diazotiert und mit etwas abgeänderten Versuchsbedingungen combiniert werden.

Diese neuen gemischten Azoverbindungen sind ganz analog zusammengesetzt wie die Höpfnerschen und Göllerschen Combinationsprodukte und haben dieselbe Konstitution wie diese. Indes kann ich ihnen nicht Göllers Formulierung geben, die, wie ich feststellen konnte, in einem wesentlichen Punkte nicht richtig ist.

Nach den Ergebnissen meiner Untersuchungen muß ich mich in Gegensatz zu Göller und zu Höpfner stellen und muß allen diesen Acetondicarbonsäureestercombinationsprodukten, also auch denen der Göllerschen Combinationen, die ich daraufhin eingehend untersucht habe, die Enolform geben, so daß also den Höpfnerschen, Göllerschen und den von mir ausgeführten Combinationen folgendes allgemeine Formelbild zukommt:



Göller gibt ihnen die *Ketoform*, doch die zu meiner Formulierung hinzielenden Beweise, sowie die mit den sämtlichen zwölf Combinationsprodukten vorgenommenen und positiv ausgefallenen Enolreaktionen sind so zwingender Natur, daß an der Enolform gar kein Zweifel besteht.

Gestützt werden meine Ergebnisse auch außerdem noch durch die Untersuchungen und Ausführungen Bülow-Ganghofers[1]), die zu dem Ergebnis kommen, daß fett-aromatische Azoverbindungen nur dann entstehen können, wenn das mit der Azocomponente gekuppelte C-Atom der aliphatischen Componente die Möglichkeit hat, die Enolform zu bilden und durch die so gebildete enolische Hydroxylgruppe die für Azokörper erforderliche auxochrome Gruppe zu erhalten.

Da nun die hier in Frage kommenden Acetondicarbonsäureestercombinationsprodukte erwiesene Azokörper sind, so müssen sie also theoretisch die Enolform haben. Und das ist ja auch tatsächlich der Fall, wie aus der Eisenchloridreaktion hervorgeht. Umgekehrt bestätigen sie damit also auch wieder die Bülow-Ganghofersche Enolregel.

Obwohl diese hier behandelten Combinationsprodukte schon durch ihre Reaktionen als Enole identifiziert sind, möchte ich hier, da ich alle diese Belege nur anführe, um darzulegen, wie diese Erkenntnisse sich trefflich ineinanderfügen und gegenseitig stützen, noch einen nicht uninteressanten Gesichtspunkt erwähnen, der auf der einen Seite eine Bestätigung der Enolform bildet und umgekehrt auch seinerseits wieder durch die Enolfrage in ein ganz neues Licht gerückt wird und dadurch seine Aufklärung findet.

Es ist dies die beim Betrachten der Göllerschen Ketoformulierung doch auffällige Erscheinung, daß der Acetondicarbonsäureester trotz seiner beiden ganz gleich-

1) Ber. 37, 4169 [1904].

artigen und gleichwertigen und völlig symmetrischen CH_2-Gruppen nur an der einen der beiden Stellen gekuppelt hat. Diese merkwürdige Tatsache ist bis jetzt noch gar nicht beachtet worden, und dennoch spielt sie ganz ersichtlich eine entscheidende Rolle.

Wenn die Acetondicarbonsäureestercombinationen, wie man bisher formulierte, wirklich die Ketogruppierung hätten, und wenn der Acetondicarbonsäureester beim Kuppeln also tatsächlich in der *Ketoform* in Reaktion träte [1]), dann würde er mit der allergrößten Wahrscheinlichkeit mit seinen beiden *gleichartigen* Gruppen *gleichzeitig* kuppeln und ein doppelt gekuppeltes Produkt liefern. Wenn man den Einwand gelten läßt, daß ja nur molekulare Mengen zusammengelegt wurden, und daß darum wohl doch nicht überall in der Reaktionsflüssigkeit immer zwei Moleküle Azokomponente auf ein Molekül Ester stoßen würden, dann müßten zum allermindesten neben einander immer zwei Combinationsprodukte entstehen. Das ist nicht der Fall; es entsteht immer in fast quantitativer Ausbeute der Monoazokörper, der nur manchmal durch Spuren eines anderen Körpers verunreinigt ist.

Diese auffällige Erscheinung wird in ein ganz neues Licht gerückt und bekommt mit einem Schlage ein völlig verändertes Aussehen, wenn man annimmt, daß der Acetondicarbonsäureester die Kuppelung in der Enolform eingeht, und nachdem es sich ja auch erwiesen hat, daß die Combinationsprodukte tatsächlich die Enolform haben.

Nach dieser veränderten Sachlage ist das Einfachkuppeln nicht nur erklärlich, sondern sogar notwendig.

Denn wenn der Acetondicarbonsäureester beim Kuppeln in der Enolform in Reaktion tritt, so liegen jetzt also

1) Daß er im Gegenteil in der Reaktionsflüssigkeit enolisiert ist, davon kann man sich durch die Eisenchloridreaktion überzeugen.

gar nicht mehr zwei CH_2-Gruppen, sondern *zwei ganz verschiedene Gruppen* vor, die natürlich nicht mehr gleichartig reagieren und von denen infolge ihres von einander verschiedenen Charakters nur noch die eine kuppelt oder wenigstens in Bezug auf ihre Kuppelungsfähigkeit der anderen gegenüber eine so bevorzugte Stellung einnimmt, daß sie beim Zusammenlegen von molekularen Mengen die gesamte Menge der Azocomponente für sich in Anspruch nimmt und die andere gar nicht zur Combination kommen läßt.

Daher können nach dieser theoretischen Betrachtung, wenn der Acetondicarbonsäureester in der Enolform kuppelt, beim Zusammenlegen von molekularen Mengen stets nur Monoazokörper entstehen. Und dies ist ja durch die Tatsachen erwiesen, wie aus den bisher ausgeführten zwölf Acetondicarbonsäureestercombinationen zur Genüge hervorgeht.

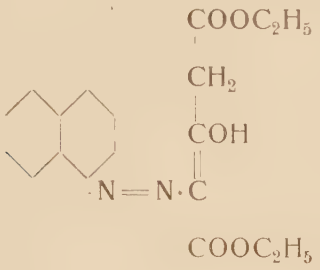
Nun wäre nur noch die Frage offen, *welche* von den beiden ungleichartigen Gruppen die bevorzugte ist, und es bliebe also für die Konstitution noch zu entscheiden, ob die an der Enolbildung beteiligte Methingruppe oder die Methylengruppe gekuppelt hat, und wo demnach die Benzolazogruppe sitzt. Diese Frage ist nicht schwer zu entscheiden. Da diese Combinationsprodukte wohlcharakterisierte Azokörper sind und nach Bülow-Ganghofer Azokörper nur dann entstehen, wenn die gekuppelte Gruppe zur Enolbildung befähigt ist, so ist es ohne weiteres ganz klar, daß die an der Enolbildung beteiligte Methingruppe die kuppelnde Gruppe ist. Die andere Gruppe kommt ernstlich überhaupt gar nicht in Betracht.

Wenn dem entgegen Göller diesen Combinationsprodukten die Ketoform gibt, so ist das nicht als schwerwiegendes Argument in Erwägung zu ziehen, da Göller darüber keine Untersuchungen angestellt hat und sich ohne

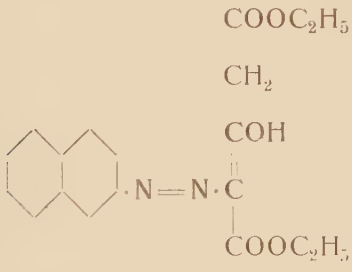
Beweise für die Ketoform entschieden hat. Die Enolform dagegen ist ja durch die Eisenchloridreaktion bestätigt.

Es kommen also diesen neuen Acetondicarbonsäureestercombinationen folgende Formeln zu,

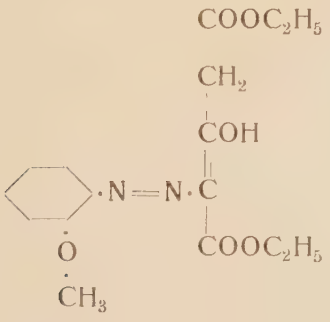
dem [α.Naphtylamin-azo]-acetondicarbonsäureester:



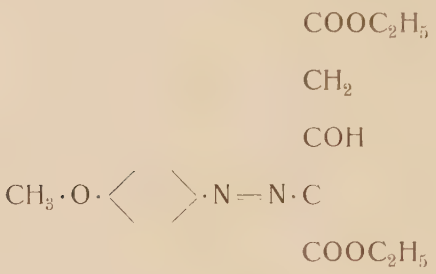
dem [β.Naphtylamin-azo]-acetondicarbonsäureester:



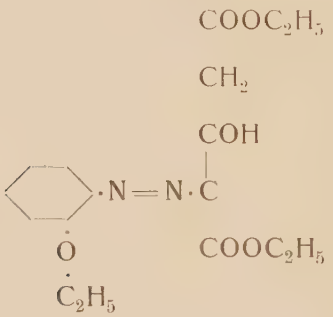
dem [o.Anisidin-azo]-acetondicarbonsäureester:



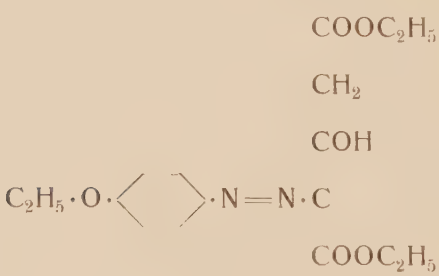
dem [p.Anisidin-azo]-acetondicarbonsäureester:



dem [o.Phenetidin-azo]-acetondicarbonsäureester:



dem [p.Phenetidin-azo]-acetondicarbonsäureester:



Diese neuen Combinationsprodukte sind fast durchweg ziemlich diffiziler Natur und weit schwieriger zu erhalten als im allgemeinen die von Arylaminen mit kleinerem Molekül, also wie die Göllerschen Anilin-, Toluidin- und Xylidincombinationen.

Während davon das α.Naphtylamin-, das o.Anisidin- und das o.Phenetidincombinationsprodukt noch verhältnismäßig gut zu gewinnen ist und bei einiger Sorgfalt beim Combinieren auch noch kristallinisch zum Ausscheiden gebracht werden kann, bieten die Combinationen mit β.Naphtylamin und vor allem mit p.Anisidin und p.Phenetidin die größten Schwierigkeiten; sie kuppeln offenbar sehr langsam, beanspruchen zur Abscheidung wochenlanges Stehenlassen, fallen sehr unrein aus und sind trotz der größten Vorsichtsmaßregeln und Bemühungen, sie kristallinisch zur Abscheidung zu bringen, nur in Form von kleinen dunklen Oeltröpfchen zu erhalten, die sich nach längerem Stehen als braunrotes schweres Oel am Boden ansammeln. Durch Abgießen der Flüssigkeit und weiteres Stehenlassen läßt sich dieses dann endlich zum Erstarren bringen und bildet so einen harten braunen Kuchen. Da diese Rohprodukte sehr unrein ausgefallen sind, lassen sie sich auch schwer reinigen und sind erst nach häufigem Umkristallisieren analysenrein; sie bilden dann sämtlich gelbe Körper. Ihre Schmelzpunkte liegen in derselben Höhe wie die Göllerschen Combinationsprodukte, nämlich zwischen 70 und 90°, mit Ausnahme vom p.Anisidincombinationsprodukt, das tieferen Schmelzpunkt hat.

Dabei scheinen ganz bestimmte Analogiebeziehungen zwischen den Paracombinationen auf der einen Seite gegenüber den Orthoverbindungen auf der andern Seite zu bestehen. Die o.Amine diazotieren beide sehr rasch, die p.Amine ungemein langsam; die o.Verbindungen kuppeln schnell und fallen sehr bald aus, die p.Verbindungen kuppeln langsam und scheiden sich erst nach langem Stehen ab; die o.Produkte haben gegenüber den entsprechenden p.Produkten beide höhere Schmelzpunkte als diese; die o.Verbindungen scheiden sich ziemlich rein und kristalli-

nisch ab, die p.Verbindungen sind nur als Oel und sehr verunreinigt zum Abscheiden zu bringen.

Es scheint also das langsame Diazotieren, das langsame Kuppeln, das Herunterdrücken des Schmelzpunktes gegenüber den entsprechenden o.Verbindungen und das Oeligausfallen durch den Einfluß der Parastellung verursacht zu werden. Bestimmtere Resultate können indes erst durch Beobachten weiterer Ortho- und der entsprechenden Paraverbindungen erbracht werden.

Bezüglich der Eisenchloridreaktion dieser Acetondicarbonsäureestercombinationen möchte ich, um etwaigem Irrtum vorzubeugen, bemerken, daß die Reaktion in nicht sehr concentrierter alkoholischer Lösung manchmal schwer zu beobachten ist, da die alkoholische Lösung dieser Enole in wenig concentriertem Zustande nur eine so schwach braune Reaktion ergibt, daß diese durch die an sich schon gefärbte Lösung meist verdeckt wird oder nur durch eine tiefere Nüance kenntlich wird, ebenso wie ja sogar auch Phenol in alkoholischer Lösung nur eine schwach grünlich gelbe Eisenchloridreaktion gibt; also selbst dieses typische Enol versagt, wenn die Lösung schon an sich gefärbt ist, glatt gegenüber der Eisenchloridreaktion.

Man ist daher bei alkoholischen Lösungen des zu untersuchenden Enoles sehr leicht dem Trugschluß unterworfen, daß die Eisenchloridreaktion negativ ausgefallen sei. Besonders leicht kann man bei dem o.Toluidinkörper zu diesem Trugschluß kommen. Es ist daher erforderlich, die alkoholischen Lösungen möglichst concentriert herzustellen. Solche gesättigten Lösungen geben dann eine derartig intensive Eisenchloridreaktion, daß die gelben Lösungen sofort tief rotbraun oder grünlich braun bis tief schwarz werden. Am intensivsten ist sie von den Göllerschen Combinationen beim Anilin-, beim Anthranilsäure- und beim m.Xylidinkörper; bei den von mir ausgeführten

Combinationen ist sie bei sämtlichen sechs Körpern in concentrierter Lösung sehr intensiv und ist meist tief schwarz.

Um zu zeigen, daß nicht etwa das zum Herstellen der concentrierten Lösungen vorgenommene Erhitzen von Einfluß auf den Ausfall der Reaktion war, stellte ich unter Vermeiden von Erhitzen auch dadurch ziemlich concentrierte Lösungen her, daß ich die Körper fein verrieb und tüchtig mit Alkohol ausschüttelte. Auch die so hergestellten Lösungen gaben starke Eisenchloridreaktionen; trotzdem ist es natürlich besser, völlig gesättigte Lösungen durch Erhitzen herzustellen.

Bei allen diesen neuen Acetondicarbonsäureestercombinationen *tritt als Nebenprodukt in meist nur äußerst geringen Spuren ein roter Körper auf,* der sich als analogieverwandt mit dem roten Nebenkörper erwies, den Göller[1]) bei der p.Toluidincombination beobachtete und der übrigens auch bei den übrigen Göllerschen Combinationen in analoger Form auftritt.

Diese bisher noch unaufgeklärten roten Nebenkörper habe ich eingehenden Untersuchungen unterworfen, und es hat sich erwiesen, daß Göllers Annahme, nach der es sich um Zersetzungsprodukte des Hauptproduktes handelt, unrichtig ist. Auf diese Untersuchungen über den Nebenkörper, die ein geschlossenes Thema für sich bilden, werde ich später in einem besonderen Kapitel zurückkommen.

Bei der Ausführung dieser Acetondicarbonsäureestercombinationen mußte ich mich sehr viel mit der Dissertation Göller befassen. Ferner habe ich die Göllerschen Combinationen sämtlich selbst ausgeführt, da ich dieselben für meine, in einer späteren Abhandlung zur Erörterung kommenden Ammoniakeinwirkungskörper, als Ausgangsmaterialien brauchte. Ich bin dabei in Göllers

1) Tübinger Dissertat. 1910.

Angaben verschiedentlich auf Irrtümer gestoßen, die ich daher hier berichtigen möchte.

Zunächst betreffs des Umkristallisierens. Da ich für die Darstellung dieser Ammoniakkörper absolut analysenreine Ausgangsmaterialien benötigte, war das Umkristallisieren von großer Wichtigkeit für mich. Beim [p.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester nun erhielt Göller nach seinen Angaben beim Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig verschiedene „Modificationen". Da mir die angegebenen Schmelzpunkte der verschiedenen Kristallisationen und Modificationen etwas fraglich erschienen und die Angaben über den [p.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester überhaupt sehr verworren und widersprechend sind [1]), untersuchte ich diese Kristallisationsverhältnisse und fand, daß das über diesen Körper Ausgeführte unrichtig ist. Göller erhielt beim Umkristallisieren aus Eisessig rote, aus Alkohol citronengelbe Kristalle; beide Modificationen haben bei ihm den gleichen Schmelzpunkt. An diese Beobachtung, daß die Acetondicarbonsäureester-combinationsprodukte in zwei „Modificationen" kristallisieren [2]), knüpft Göller die Ansicht, daß er aus Eisessig das rote Hydrazon, aus Alkohol die gelbe Azoform erhalten habe.

Das ist nach meinen Untersuchungen falsch.

1) Wenn z. B. sein Rohprodukt, das zunächst bei 78—80° schmilzt und nach fünfmaligem Auswaschen mit Alkohol, schon den scharfen Schmelzpunkt des Reinproduktes: 84—85° hat, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zitronengelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 90°? bildet und, nun noch einmal ausgewaschen, jetzt endlich den Schmelzpunkt 83—85° hat, so sind das widersprechende und mit den Tatsachen nicht übereinstimmende Angaben.

2) Diese Beobachtung Göllers von zwei Modificationen, einer roten aus Eisessig und einer gelben aus Alkohol hat sich offenbar bei seinen anderen Combinationen in analoger Weise wiederholt, da er diese Erscheinung vom Auftreten zweier Modificationen im theoretischen Teil ganz allgemein von allen seinen Combinationen angibt.

Ist eine solche durch nichts gestützte Vermutung schon an sich sehr problematischer Natur, so erschien mir diese Theorie von der Azoform und der Hydrazonform vor allem deswegen von vornherein als ganz ausgeschlossen, weil die zwei angeblichen Modifikationen nach Göller beide den gleichen Schmelzpunkt hatten; denn es wäre mehr als unwahrscheinlich, daß zwei derartige isomere Verbindungen in der Azoform und der Hydrazonform den gleichen Schmelzpunkt haben sollten.

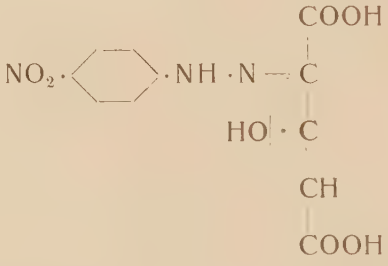
Daher lag der Verdacht nahe, daß Göllers „rotes Hydrazon" einfach nichts anderes sei als ein schlecht umkristallisiertes Produkt der „gelben Azoform". Tatsächlich erhielt ich durch sorgfältiges Umkristallisieren auch aus Eisessig rein gelbe Kristalle. Um Göllers Ansicht von der roten Hydrazonmodification völlig und einwandfrei zu entkräften, verschaffte ich mir etwas von Göllers Originalprodukt und kristallisierte seine aus Eisessig erhaltene „rote Modification" noch einmal aus Eisessig um; es kristallisierten rein citronengelbe Kristalle aus, die mit dem aus Alkohol erhaltenen Produkt in jeder Beziehung vollkommen identisch sind.

Damit ist Göllers Beobachtung über die beiden Modifikationen hinfällig. Daß übrigens sein rotes Produkt trotz der Verunreinigung den richtigen Schmelzpunkt hat, darf nicht Wunder nehmen, da der es verunreinigende rote Nebenkörper, von dem schon oben die Rede war, einen sehr intensiven Farbstoffcharakter hat, und in den geringsten (den Schmelzpunkt nicht beeinflussenden) Spuren den gelben Körper rot färbt.

In seiner theoretischen Abhandlung über die Acetondicarbonsäureestercombinationen stellt Göller den Satz auf: Wegen der labilen Eigenschaften des Wasserstoffatoms der Methingruppe können diese Produkte „auch als Hydrazone reagieren"; als Beleg führt er Bülow-Höpfners Bericht 34, 73 an.

Auch das ist unrichtig; diese Körper haben keine einzige Hydrazonreaktion und sind wahre Azokörper der aliphatisch-aromatischen Klasse. Wohl bringt Höpfner in seiner 10 Jahre zurückliegenden Arbeit denselben Satz von der Azo-Hydrazonlabilität, doch dies ist durch die Zeit überholt. Auch Höpfner erhielt für sein Combinationsprodukt nur Azoreaktionen mit einer einzigen Ausnahme, und diese einzige, auch nur hypothetisch angenommene Hydrazonreaktion hat sich als Irrtum herausgestellt.

Höpfner hatte nämlich eine Hydrazonreaktion insofern angenommen, als er bei seinem durch Einwirkung von Alkali unter Wasserabspaltung erfolgten Ringschluß eine Hydrazongruppe voraussetzen zu müssen glaubte und die Wasserabspaltung so formulierte, daß das Hydrazon-Wasserstoffatom an der Abspaltung und Ringbildung beteiligt war.



Doch diese Ringschlußtheorie Höpfners hat sich als unrichtig herausgestellt [1]), und es hat sich erwiesen, daß bei dem Ringschluß *keine Hydrazongruppe* beteiligt ist.

Weil also Höpfner geglaubt hatte, in diesem einen Falle eine Hydrazonreaktion erblicken zu müssen, hatte er angenommen, daß sein Combinationsprodukt auch als Hydrazon reagieren könne und hatte demgemäß seinen neuen Körper als eine labile Azohydrazonverbindung formuliert, indem er die Labilität des betreffenden Methin-

1) Göller, Tübinger Dissertat. 1910.

wasserstoffatoms durch einen Stern und durch Punktieren der Doppelbindung kennzeichnete. Dies ist aber hinfällig, nachdem die angebliche Hydrazonreaktion als irrtümlich erkannt ist.

In seinem experimentellen Teile gibt Göller an, daß sich der [Anilin-azo]-acetondicarbonsäureester und der [o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester in Alkali und conc. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe lösen, ferner sollen sich nach seinen Angaben in Alkali auch der [p.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester und der [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureester mit tief rotbrauner Farbe lösen.

Das ist von allen diesen Körpern durchweg falsch. Sie werden von conc. H_2SO_4 und ebenso von Alkali alle mit rein citronengelber Farbe gelöst.

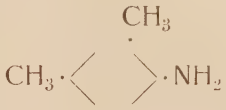
Dagegen werden die bei diesen Combinationen entstehenden Nebenkörper von conc. Schwefelsäure und ebenso von Alkali mit roter bis braunroter Farbe gelöst. Es ist dies eine gute Probe darauf, ob nach dem Umkristallisieren die Hauptprodukte vollkommen rein und frei von den Spuren des verunreinigenden Nebenkörpers sind, da sie sich im Falle der Reinheit rein citronengelb lösen müssen.

Wenn also Göller rote Lösungen erhielt, so ist dies ein Zeichen, daß seine Produkte nicht völlig rein waren. Eine Ausnahme bildet dabei der [p.Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester, der sich zwar in conc. Schwefelsäure auch mit hellgelber Farbe, dagegen in Alkali mit tiefroter Farbe löst. Merkwürdigerweise lösen sich die neuen von mir dargestellten Combinationen sämtlich in conc. Schwefelsäure mit roter bis schwarzbrauner Farbe auf [1]), während

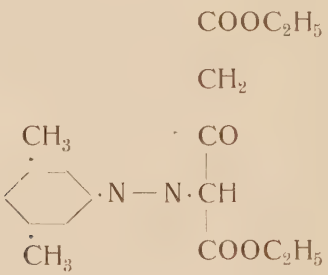
1) Bei diesen Combinationen dürfte dies kaum einer Verunreinigung durch die Nebenkörper zuzuschreiben sein. Zwar lassen sich diese in Frage kommenden Körper zum Teil nur schwer gänzlich rein

sie sich in Alkohol, ebenso wie die Göllerschen Combinationen, mit rein gelber Farbe lösen.

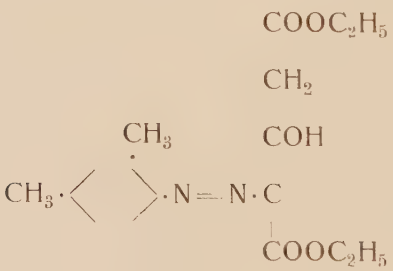
Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß Göllers [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureester falsch formuliert ist. Die gewöhnliche und schlechtweg m.Xylidin genannte und auch von Göller und von mir angewandte Verbindung hat die Formel:



und Göllers [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureester:



ist also in das Formelbild:



abzuändern, wobei ich gleichzeitig die Abänderung der Enolform eingefügt habe.

erhalten, indes glaube ich, sie durch das 4—5malige Umkristallisieren doch absolut rein bekommen zu haben.

III.

Bei allen diesen Acetondicarbonsäureestercombinationen tritt, wie schon erwähnt — meist nur in geringen Spuren — ein roter Nebenkörper auf, der den durchweg rein gelben Hauptprodukten im Rohzustand immer einen Stich ins rötliche gibt und sie als leicht orangegelbe bis tieforangerote Körper erscheinen läßt. Dieser rote Nebenkörper hat einen selbst in den geringsten Spuren so intensiven Farbstoffcharakter, daß bei manchen Combinationen 4 bis 5 maliges Umkristallisieren erforderlich ist, um die Produkte rein gelb zu bekommen.

Da dieser in so geringen Spuren auftretende völlig unbekannte und unaufgeklärte Nebenkörper für den Forscher nun eigentlich interessanter ist als die Hauptkörper selbst, die ja Schwierigkeiten und Komplicationen kaum erwarten ließen und daher wenig interessante Ueberraschungen versprechen konnten, so befaßte ich mich besonders eingehend mit diesen roten Verunreinigungen und machte es mir zur Aufgabe, zu ergründen, als was sich diese Nebenkörper charakterisieren, welche Konstitution ihnen zukomme und vor allem, wie ihre Entstehung zu denken wäre.

Das stieß auf große Schwierigkeiten. Ein Analysieren der aufzuklärenden Körper führte in dieser Frage nicht weit und zeigte lediglich nur, daß man es im Vergleich zum Hauptprodukt mit einem Körper von größerem Stickstoffgehalt zu tun habe. Ueber den Charakter und die Konstitution besagte das gar nichts und gab auch über die Entstehungsursache nicht die geringsten Anhaltspunkte.

Auch durch die Reaktionen dieses in so tiefes Dunkel gehüllten Körpers ließ sich nichts ermitteln, was über seine Beschaffenheit und Konstitution hätte Aufschluß geben können. Denn abgesehen davon, daß der Neben-

körper ja meist nur als Verunreinigung in ganz geringen Spuren auftrat und infolgedessen größere Reaktionen gar nicht angestellt werden konnten, zeigten diese roten Körper auch überhaupt eine erstaunlich geringe Reaktionsfähigkeit.

Die Beständigkeit dieser Nebenkörper ging so weit, daß sie selbst von conc. Schwefelsäure und von Natronlauge nicht zerstört wurden. In conc. Schwefelsäure lösen sie sich mit roter Farbe auf und werden durch Wasser als rote Körper wieder ausgefällt. Von Natronlauge werden sie ebenfalls mit roter Farbe gelöst und fallen durch Mineralsäuren anscheinend unzersetzt wieder aus.

Bei näherer Untersuchung erwies sich der aus der Alkalilösung wieder ausfällte rote Körper als eine Carbonsäure; es hatte also beim Lösen in der Natronlauge eine Verseifung von Carboxylgruppen stattgefunden. Im übrigen war der Körper, wie die weitere Untersuchung ergab, durch die Natronlauge nicht verändert worden.

Daß beim Lösen in Aetzalkalien die Carboxylgruppe oder -gruppen verseift werden würden, das war vorauszusehen gewesen, und durch die Feststellung dieser Tatsache war also wahrlich sehr wenig gewonnen. Die an diesen Körpern vorgenommene Eisenchloridreaktion und ebenso die Bülowsche Reaktion fielen negativ aus.

Durch alle die angestellten Reaktionen ließ sich also nur feststellen, daß die fraglichen Nebenprodukte sehr beständige Körper seien und daß man es offenbar mit einem sehr festen Ringkörper zu tun habe. Doch mit dieser allgemeinen Vermutung war herzlich wenig gedient, zumal die etwa in Erwägung zu ziehenden Formelbilder bei der Berechnung absolut nicht auf die empyrisch gefundene Formel stimmten und gar nicht in Betracht kommen konnten.

Es blieb zur Aufklärung der fraglichen Körper nur der eine Weg übrig, auf irgend eine Weise die Entstehungs-

ursache[1]) des Nebenkörpers aufzudecken und dann mit allen Mitteln zu versuchen, eine synthetische Darstellung dieser roten Verunreinigung als Hauptprodukt durchzuführen. Wenn dies gelang und wenn man dann die Synthese kannte, dann mußte mit Zuhilfenahme der bereits ermittelten empyrischen Formel auch die Charakterisierung und Konstitutionsaufklärung dieses ebenso interessanten wie rätselhaften Körpers zu ermöglichen sein. Und dieser Weg führte tatsächlich zum Ziel.

Göller[2]), der den roten Nebenkörper beim p.Toluidincombinationsprodukt schon beobachtet hatte und ihn für ein Zersetzungsprodukt des Hauptkörpers hielt, hatte schon versucht, ihn aufzuklären, doch gab er nach mehrmaligem Analysieren seine Versuche darüber auf.

Es war mir zunächst von vornherein klar, daß Göllers Auffassung, nach der es sich bei dem roten Nebenkörper um ein Zersetzungsprodukt des Hauptkörpers handele, unrichtig sei. Denn Göller gibt an, daß sich der rote Körper erst beim Stehenlassen der alkoholischen Flüssigkeit, in der die Componenten zusammengelegt

1) Dazu waren allerdings nach den verschiedensten Richtungen hin eine Unmenge von Versuchsvariationen bezüglich des Combinierens durchzuführen, denn abgesehen davon, daß der Nebenkörper ein Zersetzungsprodukt oder ein Oxydationskörper des Hauptproduktes sein konnte, mußte vor allem auch probiert werden, ob er durch irgend welche noch so kleine zufällige Versuchsbedingungen — und dafür sprachen alle Anzeichen — verursacht worden war. So mußte unter Anderem sorgfältig untersucht werden, ob die Beschaffenheit des Diazotiergemisches, ob die Temperatur oder die Concentration der Combinierflüssigkeit, ob das eingeschlagene Verfahren beim Combinieren selbst, ob das Tempo beim Zusammengeben der Componenten, ob die verschieden angewandten Arbeitsmethoden beim „Essigsauermachen" der Reaktionsflüssigkeit, ob der mehr oder minder hohe Alkoholprocentgehalt des Reaktionsgemisches und noch unzählige andere kleine variable Versuchsbedingungen von ursächlichem Einfluß auf die Entstehung der roten Verunreinigungen gewesen sein könnten.

2) Tübinger Dissertat. 1910.

wurden, bilde; dies ist aber nicht der Fall, vielmehr entsteht er meist sofort beim Zusammengeben der beiden Componenten. Außerdem ist seine Anschauung dadurch leicht zu widerlegen, daß man das gelbe Hauptprodukt in alkoholischer Lösung stehen läßt; es zeigt sich, daß der Körper absolut beständig ist und daß sich bei noch so langem Stehen der rein gelben Lösung nicht die geringste Spur des roten Nebenkörpers bildet.

Der rote Farbstoffcharakter weist auf ein Pyrazolon hin, doch alle hierbei in Betracht kommenden Formelbilder waren nach den ausgeführten Analysen von der Hand zu weisen. Beim Suchen nach anderen Konstitutionsmöglichkeiten und eventualen Entstehungsursachen kam ich zu folgender Erwägung: Als es im Jahre 1901 Bülow-Höpfner zum ersten Male gelang, eine Acetondicarbonsäureestercombination ohne molekulare Spaltung durchzuführen, da hatten sie damals äquimolekulare Mengen Acetondicarbonsäureester und Azocomponente zusammengelegt. Göller führte seine Combinationen, dem Vorbild Bülow-Höpfners folgend, auch wieder mit äquimolekularen Mengen aus, und auch ich combinierte in der von Bülow-Höpfner angegebenen Weise. Also bei sämtlichen zwölf Combinationen waren immer nur molekulare Mengen Ester und Azocomponente zusammengelegt worden.

Es schien mir indes durch absolut nichts begründet, daß nur die eine CH_2-Gruppe [1]) und nicht auch die ihr vollkommen gleichartige und symmetrische andere CH_2-Gruppe mit der Azocomponente kuppeln sollte.

1) Daß die Combinationsprodukte die Enolform haben, war mir damals noch nicht bekannt; ich werde daher hier zunächst immer von der Ketoform und von den beiden CH_2-Gruppen sprechen, da gerade die hier zu erörternden Erscheinungen mich zum ersten Mal an der bisher allgemein angenommenen Ketoform zweifeln ließen. Die sich daran knüpfenden Erwägungen führten dann, noch bevor sich die Enolform als tatsächlich richtig erwiesen hatte, schon zu der Ueberzeugung, daß die Combinationen sicherlich nicht die Ketoform haben könnten.

Wenn aber der Acetondicarbonsäureester wirklich einer zweifachen Kuppelung fähig war, dann lag die Möglichkeit sehr nahe, daß auch beim Arbeiten mit äquimolekularen Mengen die Azocomponente, vielleicht durch zufällige Versuchsbedingungen — z. B. durch zu rasches Zugießen der Diazolösung —, in geringen Spuren nicht mit dem noch freien Ester kuppelte, sondern sich mit der zweiten Methylengruppe von schon an der anderen CH_2-Gruppe gekuppelten Molekülen vereinigte, und daß der rote Nebenkörper eine derartige doppelt gekuppelte Verbindung sei. Noch näher lag die Vermutung, daß ein zufälliger geringfügiger Ueberschuß an Azocomponente bei geringen Spuren Ester eine doppelte Kuppelung hervorgerufen habe.

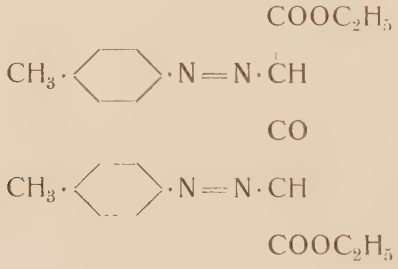
Die rein hypothetische Vermutung, daß der rote Nebenkörper durch doppelte Kuppelung des Esters entstanden war, fand sich in der Tat vollkommen bestätigt, wenn auch die Entstehungsursache sich als eine ganz andere herausstellte, als die eben angedeuteten Entstehungsmöglichkeiten.

Die Theorie von der doppelten Kuppelung fand nach allen Richtungen hin einwandfreie Beweise; es bestätigte sich also erstens, daß beide Gruppen des Acetondicarbonsäureesters combinationsfähig sind und zweitens, daß die bisher unaufgeklärten roten Nebenkörper sich eben als diese durch doppelte Kuppelung entstandenen Körper identificieren. Zum Nachweis führte ich diese Combinationen noch einmal aus, mit der Abänderung, daß ich diesmal zwei Moleküle Azocomponente mit einem Molekül Acetondicarbonsäureester zusammenlegte. Direkt nach dem Zugießen der Diazolösung prüfte ich eine Probe der Flüssigkeit mit R.Salz, und es ergab sich, daß die gesamte Diazolösung vollständig zum Kuppeln mit dem Acetondicarbonsäureester verbraucht worden war.

Damit war schon der eine Beweis geliefert, daß ein Molekül Acetondicarbonsäureester mit zwei Molekülen Azocomponente zusammengeht, also daß der Ester doppelt gekuppelt haben mußte.

Der dabei entstehende, bei allen Derivaten fast durchweg rote Körper erwies sich hinsichtlich seiner Beschaffenheit, seiner prozentualen Zusammensetzung, seines Schmelzpunktes und seiner Reaktionen überall als vollkommen identisch mit denjenigen roten Körpern, die man bei den entsprechenden *äquimolekularen* Combinationen in Spuren als Nebenkörper erhalten hatte.

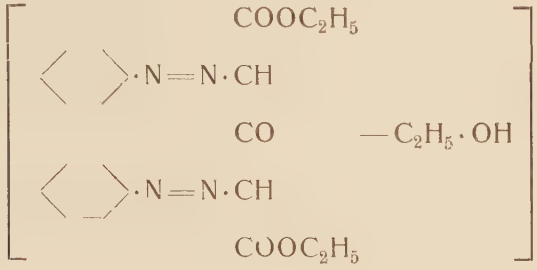
Es galt nun, noch darüber Aufschluß zu erlangen, was diesen durch doppelte Kuppelung entstandenen Acetondicarbonsäureesterprodukten für eine Konstitutionsformel zukäme. Die Analyse erwies bei allen diesen Körpern übereinstimmend, daß dieselben sich nicht einfach als doppelt gekuppelte Acetondicarbonsäureesterverbindungen charakterisieren, also z. B. das p. Toluidinderivat als ein



[Dis. p. Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester.

Die Analyse ergab vielmehr, daß es sich um solche [Disbenzol-azo]-acetondicarbonsäureesterderivate handelt, aus denen sich übereinstimmend bei allen Combinationen außerdem noch eine Molekel Alkohol abgespalten hat. Es kommt also diesen doppelt gekuppelten Körpern, zu-

nächst ohne Berücksichtigung der Konstitutionsform, die vorläufige Formel:



zu.

Die weiter über die Konstitution dieser Verbindungen angestellten und später zu erörternden Untersuchungen ergaben, daß durch die erfolgte Alkoholabspaltung Ringbildung unter Einschluß von zwei Stickstoffatomen stattgefunden hat und daß die so entstandenen Ringkörper als Pyridazinonderivate anzusprechen sind.

Die Tatsache, daß diese roten Ringkörper durch doppeltes Kuppeln des Acetondicarbonsäureesters entstehen und daß sie, wie die Analyse ergab, dennoch eine C_2H_5.OH-Molekel weniger haben, als die hypothetischen [Disbenzol-azo]-acetondicarbonsäureesterkörper, ließ die Vermutung auftauchen, daß diese Disazoverbindungen nur vorübergehend als Zwischenprodukte entstehen, die als sehr unbeständige Verbindungen aufzufassen wären und das Bestreben hätten, unter Alkoholabspaltung ungemein leicht Ringschluß zu bilden. Tatsächlich gelang es später auch, dieses Zwischenprodukt zu isolieren und damit den Beweis zu erbringen, daß beim Zusammenlegen von zwei Molekülen Azocomponente mit einem Molekül Acetondicarbonsäureester zunächst in regulärer Weise ein doppelt gekuppelter Ester entstanden war und daß die Alkoholabspaltung erst in sekundärer Reaktion erfolgte.

Bei den zuerst ausgeführten Combinationen wurde allerdings immer nur der rote Ringkörper erhalten. Dieser Umstand, daß bei diesen ersten Versuchen beim Zusammenlegen des Acetondicarbonsäureesters *mit zwei Molekülen Azocomponente* immer ein Körper entstand, der um eine $C H_5 . OH$ Molekel ärmer war, als man von dem theoretischen Combinationsprodukt hätte erwarten sollen, ließ also fast glauben, daß der zweifellos intermediär entstehende „Disazokörper" als solcher *überhaupt nicht existenzfähig* wäre und daher auf alle Fälle sofort im Entstehen unter Alkoholabspaltung und Ringschluß in den erhaltenen roten Ringkörper übergehen müsse.

Als ich dann aber, um die einzelnen Phasen des Kuppelungsvorganges eingehender zu untersuchen und womöglich doch das vermutete Zwischenprodukt zu fassen — *das für die Konstitutionsaufklärung natürlich von allergrößtem Interesse war* —, die Combinationen mit präziser ausgearbeiteten Versuchsbedingungen ausführte und jetzt die beiden Azogruppen in zwei Phasen in das Molekül des Acetondicarbonsäureesters einführte, da ergaben sich sehr interessante Komplikationen. Es entstand jetzt nämlich anstatt des bisher erhaltenen roten Körpers ein orangegelbes Produkt, von dem zu erwarten stand, daß es sich als der vermutete „Disazokörper" erweisen würde.

Da dieser Körper offenbar in Lösung sehr unbeständig war und auch andere Verdachtsmomente ein längeres Verweilen in der alkoholischen Flüssigkeit nicht ratsam erscheinen ließen, wurde dieses für die Konstitutionsaufklärung sehr wertvolle Zwischenprodukt sofort nach der Combination abgenutscht, mit stark verdünntem Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Sein auffallend abweichender Schmelzpunkt, der z. B. beim p.Toluidinderivat um 100° tiefer lag als der des roten Körpers, und

seine schon bei der Combination beobachtete ungemein große Schwerlöslichkeit in der alkoholischen Flüssigkeit, ferner seine große Reaktionsfähigkeit zeigten an, daß dieser Körper etwas ganz anderes war als das bei den ersten Combinationen erhaltene rote Produkt.

Als ich diesen als Zwischenprodukt anzusprechenden gelben Körper aus Alkohol umkristallisieren wollte, zeigte sich, was ich schon mit Bestimmtheit vorausgesehen hatte, daß er dabei glatt in den roten Ringkörper überging. Dabei ist die Neigung zur Alkoholabspaltung und Ringbildung bei den einzelnen Derivaten sehr verschieden. Während man z. B. den m.Xylidin-disazokörper, um ihn vollständig in den roten Ringkörper überzuführen, einige Zeit am Rückflußkühler mit Alkohol kochen muß, ist die Neigung des o. und p.Toluidinderivates zu diesem Ringschluß so groß, daß meist bloß kurzes Stehen in alkoholischer Lösung genügt, um den gelben „Disazokörper" in den roten Ringkörper zu verwandeln.

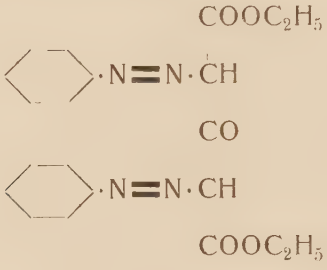
Versuche mit anderen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, ergaben, daß diese „Disazokörper" auch in anderen Lösungsflüssigkeiten zur Alkoholabspaltung neigen.

Dagegen lassen sie sich aus indifferenten Lösungsmitteln, vor allem aus Ligroin, gut und ohne Zersetzung umkristallisieren und bilden so gelbe Körper, die leicht einen orangegelben Stich haben.

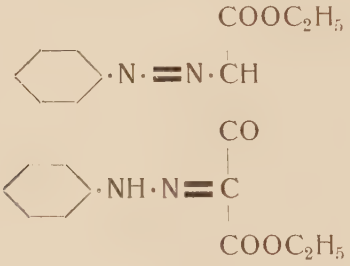
Die Analysen ergaben von den sämtlichen ausgeführten Combinationen, daß diese Körper tatsächlich, die vermuteten Zwischenprodukte sind, bei denen also noch keine Alkoholabspaltung stattgefunden hat. Sie stellen somit in ganz regulärer Weise doppelt gekuppelte Acetondicarbonsäureesterprodukte dar.

Dabei ist nun noch die Frage offen, ob die zweite in das Molekül des Acetondicarbonsäureesters eingeführte

Diazogruppe eine Azogruppe oder ein Hydrazon ist, ob also diese Zwischenprodukte Disazokörper von dem Typus:



sind, oder ob sie Azohydrazone mit dem Formelbild:



darstellen.

Trotzdem werde ich im Folgenden zunächst immer noch von „Disazokörpern“ sprechen, um damit hier nur auszudrücken, daß sie durch doppeltes Kuppeln des Acetondicarbonsäureesters entstanden sind [1]).

Sehr merkwürdig war bei den — von mir zu näherer Untersuchung des Nebenkörpers sehr häufig wiederholten — Combinationen der Umstand, daß bei der Darstellung ein und desselben Produktes einmal ziemlich viel, ein ander-

1) Da nun bezüglich der zweiten in das Molekül des Acetondicarbonsäureesters eingeführten Diazogruppe die Azo-Hydrazonfrage hier noch nicht entschieden ist und erst später erledigt werden soll, ist es dem in der chemischen Literatur üblichen Brauche gemäß indes erforderlich, die Namen Disazoacetondicarbonsäureester, Disazokörper usw. bei ihrer vorläufigen Anwendung in Anführungsstriche zu setzen.

mal dagegen verschwindend wenig des roten Nebenkörpers entstand und in einigen Fällen sich nicht die geringste Spur des Nebenproduktes bildete. Es erschien mir aus mehreren Gründen sehr wichtig, die Ursache dieses verschiedenen Reaktionsvorganges zu erforschen und die Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter denen man nach Belieben den roten Nebenkörper entweder ganz ausschließen oder zwecks weiterer Untersuchungen in größerer und isolierbarer Menge entstehen lassen konnte. Denn meist bildet sich der Nebenkörper nur in so geringen Spuren, daß er sich gar nicht isolieren läßt und daher einer näheren Untersuchung leider sehr häufig verschlossen bleibt.

Unter erheblichen Schwierigkeiten und langen resultatlosen Versuchen gelang es, die Ursache des Entstehens des roten Nebenproduktes nach einer ganz unerwarteten und sehr interessanten Seite hin aufzuklären.

Wenn man ins Auge faßt, daß die Bildung des Nebenkörpers durch doppeltes Kuppeln eines kleinen Teils des Acetondicarbonsäureesters entsteht, so lag zunächst natürlich die Annahme nahe, daß ein gelegentlicher geringer Ueberschuß[1]) an Azocomponente das doppelte Kuppeln verursacht hatte. Ferner konnte die Vermutung nahe liegen, daß rasches oder langsames Zufließen der Diazolösung das doppelte Kuppeln des Acetondicarbonsäureesters in dem einen Falle verursacht, im andern Falle vermieden hatte.

1) Dieser gelegentliche geringe Ueberschuß kann beim Abwägen so kleiner Mengen Ausgangsmaterials sehr leicht entstehen, sodann kann er auch dadurch gegeben sein, daß bei einigen Combinationen selbstdargestellter, sehr reiner Acetondicarbonsäureester, in den meisten Fällen aber gekaufter und auf seine Reinheit unkontrollierter Ester verwandt wurde; und jede Verunreinigung des Esters würde natürlich bei den äquimolekular abgewogenen Mengen einen Ueberschuß an Azocomponente ergeben. Die bei den einzelnen Versuchen wechselnde Menge des Nebenkörpers würde dann der wechselnden Menge des Ueberschusses an Azocomponente entsprechen.

Dahinzielende Untersuchungen hatten das Resultat, daß beide eben angeführten Hypothesen sich als nichtig erwiesen. Weder spielt das Tempo beim Zulaufen der Diazolösung die entscheidende und ursächliche Rolle für die Entstehung des Nebenkörpers, noch ist ein Ueberschuß an Azocomponente die Ursache, da bei dem, diese Eventualität untersuchenden, Prüfungsexperiment selbst ein 40-prozentiger Ueberschuß an Acetondicarbonsäureester die Entstehung des roten Nebenkörpers zuließ.

Durch weitere Ermittelungsexperimente wurden die gesuchten Versuchsbedingungen schließlich doch noch aufgefunden, und zwar nach einer Richtung hin, die dazu angetan ist, wertvolle Aufschlüsse über den Konstitutionscharakter des Acetondicarbonsäureesters und über das Wesen der aliphatisch-aromatischen Combinationsvorgänge zu erbringen. Die dabei zutage tretenden Erscheinungen führten zum ersten Male zu der theoretischen Folgerung, daß der Acetondicarbonsäureester ganz gewiß nicht in der Ketoform kuppelt.

Die entscheidende Rolle spielt nämlich der Alkoholprozentgehalt der Reaktionsflüssigkeit.

Beim Diazotieren und Kuppeln bringt man nach dem dabei üblichen Verfahren meist ziemlich große Wassermengen in die alkoholische Reaktionsflüssigkeit. Diese Wassermengen müssen jedoch dann während des Zulaufens der Diazolösung durch sehr große Quantitäten Alkohol wieder ausgeglichen werden, da das entstehende Reaktionsprodukt zunächst noch in Lösung bleiben muß. Um nun das unhandliche Arbeiten mit so großen Mengen Reaktionsflüssigkeit zu vermeiden, hatte ich den Wasserzusatz beim Diazotieren nach Möglichkeit reduziert und bei den weiteren Versuchen das Wasser schließlich fast ganz ausgeschlossen, indem ich sogar das zum Essigsauermachen zuzugebende Natriumacetat anstatt in Wasser

in Alkohol löste. Dadurch wurde die Flüssigkeit hochprozentig alkoholisch und dies war die Ursache dafür, daß in diesen Fällen der rote Nebenkörper schon nicht mehr nur in Spuren auftrat, daß also eine verhältnismäßig größere Menge Ester doppelt gekuppelt hatte, und zwar aus folgendem Grunde:

Der Acetondicarbonsäureester hat zwei völlig gleichartige und vollkommen symmetrische CH_2-Gruppen:

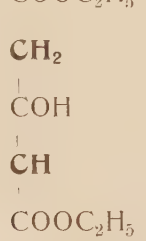
$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ CO \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Beide Gruppen sind, wie ich nachgewiesen habe, kuppelungsfähig, und es wäre also absolut kein Grund einzusehen, warum beim Zusammengeben von molekularen Mengen Ester und Diazolösung die gesamte Azocomponente nur an die eine der beiden CH_2-Gruppen herantreten sollte, und warum nicht vielmehr gleichzeitig alle beiden Methylengruppen in Reaktion treten. Dieses gleichzeitige Inreaktiontreten der beiden gleichartigen Gruppen würde auch sicherlich der Fall sein, wenn der Acetondicarbonsäureester eben in dieser Form in der Reaktionsflüssigkeit vorläge.

Das ist aber nicht der Fall. Der Acetondicarbonsäureester ist in der stark wässrig-alkoholischen Reaktionsflüssigkeit enolisiert, wie man sich durch die intensive Eisenchloridreaktion leicht überzeugen kann [1]). Er kuppelt

1) Diese Enolisierung ist im übrigen ja auch eine ganz bekannte Tatsache.

also in der stark wässrigen Lösung nicht in der, zwei Methylengruppen enthaltenden, Ketoform, sondern in der Enolform:



die **zwei ganz verschiedene „saure" Gruppen** enthält und von denen — wie ich im zweiten Teil ausführte — mit Sicherheit die eine der anderen gegenüber eine bevorzugte Stellung einnimmt und daher beim Zusammenlegen von molekularen Mengen die gesamte Azocomponente für sich beansprucht.

Tatsächlich entsteht, wenn die Reaktionsflüssigkeit nicht zu hochprozentig alkoholisch ist, ausschließlich der Monoazokörper ohne die geringste Spur des roten Nebenkörpers.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn die Reaktionsflüssigkeit hochprozentig alkoholisch ist.

Es ist bekannt, daß die hydrolytische Spaltwirkung des Wassers bei tautomeren Ketoverbindungen eine Enolisierung der Ketomoleküle verursacht. Der Alkohol besitzt diese Fähigkeit nicht oder nur in geringem Maße. Wenn daher der Alkoholprozentgehalt der Reaktionsflüssigkeit ein zu großer ist und also das Verhältnis von Wasser zu Alkohol zu sehr zu Ungunsten des Wassers verschoben ist, so ist der Acetondicarbonsäureester nur unvollkommen enolisiert.

So kommt es, daß bei hochprozentigem Alkoholgehalt der Reaktionsflüssigkeit dann die Azocomponente

gelegentlich auch auf Ketomoleküle mit ihren beiden völlig gleichartigen CH_2-Gruppen stößt. Von diesen beiden Gruppen hat keine eine bevorzugte Stellung in Bezug auf ihre Kuppelungsfähigkeit; sie treten demnach natürlich beide gleichzeitig in Reaktion, und so enstehen geringe Spuren des doppelt gekuppelten Esters, die meist sofort beim Entstehen gleich in den roten Ringkörper übergehen und so den „roten Nebenkörper" bilden.

Um dafür, ob wirklich *nur der Alkoholprozentgehalt* und also tatsächlich nur die Tautomerieverhältnisse des Acetodicarbonsäureesters die Ursache für diese beim Combinieren zutage tretenden Erscheinungen waren, noch einmal den exakten experimentellen Beweis zu erhalten, machte ich nach dieser Richtung hin noch mehrere Parallelversuche, indem ich unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei dem einen Versuch in sehr verdünnt alkoholischer Lösung, bei dem anderen unter möglichstem Ausschluß von Wasser und also in hochprozentig alkoholischer Lösung molekulare Mengen Ester und Azocomponente (und zwar vom m.Xylidin) zusammenlegte. Im ersten Falle wurde das Combinationsprodukt rein citronengelb und frei von den geringsten Spuren des roten Nebenkörpers erhalten; beim andern Versuch fiel beim Combinieren sofort ein leuchtend rotes Produkt aus, das neben dem Monoazoacetondicarbonsäureester verhältnismäßig große Mengen des roten Ringkörpers enthielt.

Weitere noch nach anderen Gesichtspunkten hin angestellte Parallelversuche, z. B. daraufhin, ob höhere oder niedere Temperatur [1]) eine Rolle spielten, hatten alle das gleiche Ergebnis, daß der rote Nebenkörper immer nur dann entsteht, wenn die Combinationsflüssigkeit zu hohen Alkoholgehalt hatte. Damit hat sich also bestätigt, daß nur

1) Natürlich innerhalb der für Diazolösungen zulässigen Grenzen.

die Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit in ihrem Verhältnis von Wasser zu Alkohol die entscheidende Rolle spielt.

Diese Tatsache kann nicht anders gedeutet werden als durch die Tautomerieverhältnisse des Ketoesters; *das Doppeltkuppeln eines Teiles des Esters beim Zusammenlegen äquimolekularer Mengen kann also nur auf ein Reagieren und Kuppeln von* ***Ketomolekülen*** *zurückzuführen sein.* Denn nur die Ketoform kann gleichzeitig doppelt kuppeln. Wenn also auch bei dem stark alkoholischen Versuch der Acetondicarbonsäureester vollkommen enolisiert wäre, dann könnte *bei einem 40-proz. Ueberschuß an Ester auf keinen Fall ein Teil doppelt gekuppelt werden.*

Wenn das Gleichzeitigdoppeltkuppeln nur auf ein Reagieren von Ketomolekülen zurückzuführen ist, so ist damit nicht gesagt, daß der doppelt gekuppelte Körper dann ebenfalls auch die Ketoform haben muß. Im Gegenteil läßt sich vermuten, daß diese Form hier sehr unbeständig ist und sich im Augenblick des Entstehens sofort umlagert. Daß der „Dis-azokörper", wenn er durch Gleichzeitigdoppeltgekuppeltwerden gebildet wird, meist gleich als der rote Ringkörper auftritt, ist möglicherweise auf diesen Umlagerungsvorgang zurückzuführen und vielleicht so zu erklären, daß die bei dem plötzlichen Verschieben der Doppelbindung ausgelöste Spannung den Anstoß zu der schnellen Ringbildung gibt. Und wenn man übrigens den „Dis-azokörper", wie beschrieben, in zwei Phasen aufbaut, so wird er ja auch von der Enolform des Monoazokörpers aus aufgeführt.

Die Eisenchloridreaktion begegnet hier den größten Schwierigkeiten. Erstens ist der Körper sehr wenig löslich und gibt gar keine sehr concentrierten Lösungen, zweitens bildet er tiefbraun-gelbe Lösungen, so daß die Eisenchloridreaktion versagt, selbst wenn man sogar Phenol

hineintut, und drittens gehen die Körper, wenn man sie durch Erwärmen lösen will, leicht in den Ringkörper über. Trotzdem kann man die Eisenchloridreaktion zuweilen immerhin noch recht deutlich erkennen, wenn man durch Erwärmen eine concentrierte Lösung herstellt und das Eisenchlorid, ohne dem Körper erst Zeit zur Ringbildung zu lassen, rasch hinzugibt. Nach längerem Stehenlassen ist, besonders beim p.Toluidinderivat, die tiefere Nüance zu erkennen.

Es blieb nun noch übrig, die wahre Konstitution der „Dis-azokörper" aufzuklären.

Schon im Laufe der bisher betrachteten Untersuchungen waren Zweifel aufgetaucht, ob man es bei diesen doppelt gekuppelten Körpern wirklich mit wahren „Dis-azoverbindungen" zu tun habe.

Wenn es auch feststeht, daß der Acetondicarbonsäureester beim Kuppeln **der einen** „sauren Gruppe" wahre Azokörper gibt, so liegt darin keine Berechtigung, die Azostruktur ohne weiteres auch für die zweite angegliederte Diazogruppe anzunehmen. Der Charakter dieser „Dis-azokörper" sprach sogar gegen diese Konstitution, denn für reine Azoverbindungen wäre die ungeheure Unbeständigkeit und die große Neigung zur Aufspaltung eine äußerst merkwürdige Erscheinung. Sind doch diese Azokörper sonst so beständige Verbindungen, daß sie selbst durch concentrierte Schwefelsäure nicht zerstört werden.

So zeigte ein Vergleichsversuch am m.Xylidinderivat, daß sich der einfach gekuppelte Körper in conc. Schwefelsäure mit der gleichen citronengelben Farbe der festen Kristalle und ohne die geringste Veränderung löst, und daß durch Wasser der Körper völlig unverändert wieder ausfällt.

Das gleiche, aber ***doppelt gekuppelte*** *Derivat, löst sich dagegen in der conc. Schwefelsäure nicht mit der gelben Farbe seiner Kri-*

stalle, sondern tiefpermanganatviolett, schlägt sofort in eine andere Farbe um und fällt, mit Wasser versetzt, als ein völlig veränderter roter Körper wieder aus.

Dies alles wies schon darauf hin, daß die zuletzt in das Molekül des Acetondicarbonsäureesters eingeführte Gruppe **keine Azogruppe** sein könne; denn es wäre kein Grund einzusehen, warum durch Angliederung einer ganz gleichen zweiten Azogruppe der beständige Azokörper in seinem Charakter so tiefgehend verändert worden sein sollte.

Dagegen sprachen die Reaktionen alle für das Vorhandensein einer Hydrazongruppe. Die bisher von mir sogenannten „Dis-azokörper" lösen sich in kalter conc. Schwefelsäure mit tief violetter Farbe auf, schlagen sofort nach dem Lösen in weinrot um und gehen dann in kurzer Zeit über die Nüancen des Kirschrot, Thioindigorot und noch andere Farbentöne, schließlich in ein leuchten des Echtrot über. Ein Tropfen der Lösung wird — wie in der Literatur die Reaktionen von Hydrazonen immer angegeben werden [1]) — beim Anhauchen zuerst orangerot, später gelb.

Dieser charakteristische Farbenumschlag in der Schwefelsäurelösung kann auf keinen Fall durch eine Azogruppe, sondern nur durch eine Hydrazongruppe verursacht worden sein.

Ein bestätigender Beweis für den Charakter der zu zweit eingeführten Gruppe mußte durch folgende Methode leicht zu erbringen sein:

1) So heißt es z. B. vom Brenztraubensäurephenylhydrazon: Es löst sich in kalter conc. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die bald in Tiefrot umschlägt. Ein Tropfen der roten Lösung verwandelt seine Farbe beim Anhauchen in blau.

Vom Brenztraubenaldehydphenylhydrazon heißt es: Es löst sich mit olivgrüner Farbe, schlägt in schieferblau um und wird nach einigem Stehen violett. Ein Tropfen der Lösung wird beim Anhauchen zuerst grün, später gelb.

Wenn die zweite Gruppe im Gegensatz zu der ersten eine Hydrazongruppe war, dann durfte, wenn man die Combination variierte und den einer zweifachen Kuppelung fähigen Acetondicarbonsäureester mit zwei verschiedenen Azocomponenten combinierte, es durchaus nicht gleichgültig sein, in welcher Reihenfolge man die beiden Azocomponenten in das Molekül des Esters einführte. Es mußten vielmehr zwei ganz verschiedene Körper entstehen, wenn man — beispielsweise — in dem einen Versuch *zuerst mit o.Toluidin* und *dann mit m.Xylidin,* bei dem anderen Versuch *zuerst mit m.Xylidin* und *dann mit o.Toluidin*-diazosalz combinierte. Umgekehrt mußte, wenn bei der zweiten Kuppelung ebenfalls eine Azogruppe entstand, ganz der gleiche Körper resultieren, ob man nun den [o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester mit m.Xylidindiazosalz, oder ob man den [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureester mit o.Toluidindiazosalz combinierte.

Die Tatsachen ergaben, daß in den beiden Fällen **zwei verschiedene Körper** entstehen, ebenso daß die daraus gewonnenen Ringkörper zwei von einander verschiedene Verbindungen sind. Demnach müssen die beiden in das Molekül des Acetondicarbonsäureesters eingeführten Diazogruppen verschiedener Natur sein. Es ist eine aus der obigen Tatsache sich ergebende unbedingt notwendige Schlußfolgerung, daß in den, bisher immer *„Dis-azokörper“* genannten Verbindungen die eine Gruppe eine Azogruppe, die andere eine Hydrazongruppe ist. Es ist ganz ausgeschlossen, daß sie *beide* Azogruppen sind, ebenso, daß beide die Hydrazonform haben, denn dann müßte es ganz gleichgültig sein, in welcher Reihenfolge die beiden Azocomponenten eingeführt werden und es müßte in beiden Fällen ganz der gleiche Körper entstehen.

Die nunmehr auftauchende Frage, welcher von den beiden verschiedenen Gruppen denn nun die Azoform

und welcher die Hydrazonform zukommt, ist ohne Weiteres leicht zu beantworten. Denn da die zuerst gekuppelte Gruppe eine erwiesene Azogruppe ist, wie von den Monoazokörpern her bekannt ist, so muß *die zweite also ein Hydrazon* sein. (Was ja auch vollkommen ihren Reaktionen entspricht.)

Damit habe ich den Beweis erbracht, daß beim Zusammenlegen des Acetondicarbonsäureesters mit zwei Molekülen Azocomponente nicht ein Dis-azokörper, sondern ein **Azo-Hydrazon** *entsteht; ferner daß der Acetondicarbonsäureester nicht mit seinen beiden sauren Gruppen gleichzeitig kuppelt*[1]*, sondern nacheinander; und endlich daß bei der* **ersten Kuppelung** *die* **Azogruppe,** *bei der* **zweiten** *die* **Hydrazongruppe** *entsteht.*

Diese Tatsachen decken sich vollkommen und nach jeder Richtung hin mit den theoretischen Erwägungen und den sich ergebenden Schlußfolgerungen. Die Erscheinung, daß keine Dis-azokörper, sondern Azo-Hydrazone entstehen, steht im vollen Einklang mit den Ausführungen im zweiten Teil, vor allem mit dem schon dort erbrachten Nachweis der Enolform. Daß die beiden Kuppelungen zwei ganz verschiedene Gruppen im Molekül des Acetondicarbonsäureesters entstehen lassen, ist also wiederum *ein indirekter Beweis für die Enolform,* denn die Ketoform müßte zwei gleiche Combinationsgruppen ergeben; umgekehrt ist die erwiesene Tatsache der Enolform gerade der direkte Grund für das Entstehen des Azohydrazons.

Dieser Grund liegt sogar noch tiefer; er hat seinen innersten Kern in dem Bülow-Ganghoferschen Enolgesetz.

Nach diesem Gesetz ist *das Entstehen der Azo-Hydrazone* eine *direkte logische Notwendigkeit.*

1) höchstens nur, wenn er mit Gewalt dazu gezwungen wird.

Wenn man den Acetondicarbonsäureester zwecks Kuppelung mit Diazosalzen zusammenlegt, so findet hier die Azocomponente eine aliphatische Verbindung, die nach Bülow-Ganghofers Gesetz den Bedingungen zur Bildung eines fettaromatischen Azokörpers entspricht, d. h. sie hat eine Methylengruppe, von welcher ein H-Atom unter Uebergang in die Enolform an das Sauerstoffatom einer benachbarten Ketogruppe treten kann und welche so die für Azokörper erforderliche auxochrome Gruppe erhalten kann. Es muß also nach Bülow-Ganghofers Gesetz bei molekularen Mengenverhältnissen unbedingt ein wahrer Azokörper entstehen, und zwar ein Monoazokörper.

Wenn man nun aber daran geht, auch die zweite Gruppe zu kuppeln und ein zweites Molekül Azocomponente [1]) zugibt, dann findet *diese zweite CH_2-Gruppe* die Ketogruppe schon besetzt und von der anderen Methylengruppe schon zur Enolbildung engagiert. Es fehlt hier also die Grundbedingung zur Bildung der Azogruppierung, nämlich eine auxochrome Gruppe. *So muß sie also,* von jeder Möglichkeit zur Azobildung abgeschnitten, gewaltsam gezwungen *ein Hydrazon ergeben.*

Diese eben ausgeführte Theorie stimmt mit der Wirklichkeit Punkt um Punkt haarscharf überein.

Es ist also die an sich komplizierte Tatsache, daß beim Kuppeln zweier gleicher Gruppen [2]) die erste eine Azogruppe, die zweite ein Hydrazon entstehen ließ, ein glänzender Beweis für die Richtigkeit des Bülow-Gang-

1) Man kann — wenn die Flüssigkeit von Anfang an nicht zu stark alkoholisch ist, — übrigens *auch in* ***einer Phase*** *gleich mit 2 Molekülen Azocomponente* combinieren. Trotzdem *kuppelt zunächst nur die eine* bevorzugte Gruppe, und erst wenn der gesamte Ester an der einen Stelle gekuppelt hat, geht die Diazolösung auch an die zweite Gruppe.

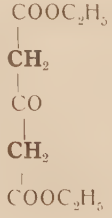
2) Siehe Anmerkung S. 66.

hoferschen Gesetzes, und diese Erscheinung steht mit dem Gesetz in einer so vollkommenen Uebereinstimmung, daß das Entstehen des Azo-Hydrazons Zug um Zug hätte vorausgesagt werden können.

Mit diesen hier erbrachten Beweisen möchte ich noch einmal auf einen Punkt des zweiten Teiles zurückverweisen, nämlich auf die Stelle, wo ich mich zu entscheiden hatte, ob bei den Monoazokörpern die Azogruppe an der Methylengruppe oder an der Methingruppe des Enol-Acetondicarbonsäureesters säße, und welche von diesen beiden Gruppen also die hinsichtlich des Kuppelns bevorzugte Stellung hätte.

Diese Frage ist durch diesen dritten Teil meiner Abhandlung restlos gelöst und meine dortige Anschauung dadurch vollkommen bestätigt. ***Es muss*** nach diesen Resultaten ***die Methingruppe die zuerst kuppelnde Gruppe sein,*** da nur diese Gruppe Azokörper bilden kann; umgekehrt kann die Methingruppe auf keinen Fall und unter keinen Umständen die erst an zweiter Stelle combinierte Gruppe sein, da sie kein Hydrazon zu bilden vermag. Ein einfacher Blick auf das Formelbild zeigt, daß die Methingruppe nach dem Kuppeln gar kein labiles H-Atom mehr hat und daß ihr jede Möglichkeit fehlt, sich in ein Hydrazon umzulagern; diese Fähigkeit hat eben einzig und allein nur die Methylengruppe. ***Es muss*** also ***die Methylengruppe die zuletzt kuppelnde Gruppe sein.***

2) In Anbetracht der allgemein üblichen Formulierung des Acetondicarbonsäureesters:



An Hand aller dieser, durch das zweifache Kuppeln des Acetondicarbonsäureesters gewonnenen Erkenntnisse möchte ich noch einmal ein kurzes Streiflicht auf die im ersten Kapitel eingehender erörterte Azo-Hydrazonfrage werfen, die durch diese neuen Ergebnisse natürlich eine tiefgehende Bereicherung und damit eine weitere Aufklärung erfahren hat.

Es ist klar, daß diese durch eine zweifache Kuppelung charakterisierten *Azo-Hydrazoncombinationen* für die *„Azo-Hydrazonfrage“* eine große Bedeutung haben müssen, wie ja schon aus dem gleichlautenden Namen hervorgeht. Diese für die Azo-Hydrazonfrage geradezu als Idealbeispiel zu bezeichnende Doppelcombination, bei der die beiden entgegengesetzten Fälle der besagten Streitfrage *nebeneinander* auftreten und bei der *an ein und demselben Körper* die eine Diazogruppe als Azoradikal, die andere als Hydrazonradikal ins Molekül eintritt, zeigt in eklatanter Weise, wie irrig die Anschauung der Viktor Meyerschen Epoche war, wenn sie glaubte, daß die Diazogruppe beim Combinieren mit aliphatischen Verbindungen eo ipso das Bestreben habe, als zweiwertige Hydrazongruppe in das Molekül einzutreten.

Diese Doppelcombinationen zeigen vor allem auch *im deutlichsten Licht, worauf es in dieser Strukturfrage ankommt und warum bei der einen Kuppelung ein Azokörper, bei der anderen eine Hydrazongruppe entsteht.* Ferner geben diese Combinationen den in der Azo-Hydrazonfrage bisher geltenden Gesetzen, vor allem dem Bülow-Ganghoferschen Enolgesetz, eine feste Stütze und eröffnen weiter durch die Erkenntnis, daß die Tautomerieverhältnisse der isomeren Keto-Enolverbindungen dabei eine Rolle spielen, auf dem Gebiete der gemischten aliphatisch-aromatischen Combinationen ganz neue Perspektiven.

Für die vielseitige Anwendung solcher Acetondicarbonsäureestercombinationen ist durch den Nachweis, daß man den Acetondicarbonsäureester einer ***zweifachen*** Kuppelung unterwerfen kann und vor allem, daß man ihn mit *zwei* ***verschiedenen*** Azocomponenten kuppeln kann, ein reiches Feld der Betätigung eröffnet.

Der Schwerpunkt der fast unübersehbar großen Anzahl von Combinationsmöglichkeiten liegt darin, daß die verschiedenen Azocomponenten sich nicht nur untereinander zu unzähligen Constellationen variieren lassen, sondern daß sie auch hinsichtlich der Reihenfolge ihrer Einführung in das Molekül des Acetondicarbonsäureesters wiederum verschiedene Körper ergeben, sodaß also schon mit zwei verschiedenen Azocomponenten vier Körper entstehen.

Als Beispiel sei angenommen, die beiden Azocomponenten heißen x und y, so sind die durch Variieren derselben sich ergebenden Combinationsprodukte die folgenden:

[x-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-x-hydrazon
[x-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-y-hydrazon
[y-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-y-hydrazon
[y-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-x-hydrazon

In mathematischem Sinne sind diese verschiedenen Konstellationen also „Variationen mit Wiederholung". Ihre Zahl wächst mit dem Quadrat der angewandten Azocomponenten, sodaß also schon die bisher ausgeführten *zwölf* Acetondicarbonsäureestercombinationen bei doppeltem Kuppeln 288 verschiedene Körper liefern, nämlich 144 Azohydrazone und ebensoviele Pyridazinone. Bei Hinzunahme noch weiterer Azocomponenten steigt die Anzahl der Combinationsmöglichkeiten mit jeder einzelnen in zunehmendem Maße und wächst bald ins Ungemessene.

Nachdem nunmehr mit dem Nachweis der Azo-Hydrazonstruktur die wahre Konstitution der „Dis-azokörper"

aufgeklärt war, blieb als letztes nur noch übrig, zu dem Ausgangspunkt der in diesem dritten Teil angestellten Betrachtungen zurückzukehren, nämlich zu den aus den Azohydrazonen unter Alkoholabspaltung entstehenden Ringkörpern, deren beabsichtigte Aufklärung ja das eigentliche Thema dieses dritten Kapitels bildet.

Es galt also noch zu erforschen, wie die Alkoholabspaltung und Ringbildung vor sich geht und was für eine Konstitutionsformel den Ringkörpern ihrer Bildungsweise zufolge zukommt.

Zunächst steht es fest, daß *bei der Ringbildung die Hydrazongruppe mit beteiligt* ist, denn sie ist bei der Umwandlung der Azohydrazonkörper in Reaktion getreten; gerade auf der besonderen Reaktionsfähigkeit *dieser* Gruppe beruht die *Unbeständigkeit der Azo-Hydrazone* und ihre überaus große Neigung zur Ringbildung. So ist denn die Hydrazongruppe nach dem erfolgten Ringschluß auch spurlos verschwunden.

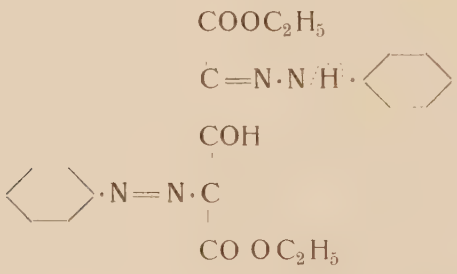
Da der Ringkörper ferner ***nur noch eine Carbäthoxylgruppe*** hat, wie sich durch Verseifung des Ringproduktes ergibt, so muß also auch die zweite Carbäthoxylgruppe an der Ringbildung beteiligt sein. Daraus ergibt sich, daß die Abspaltung und Ringbildung nur so erfolgt sein kann, daß das labile H-Atom der Hydrazongruppe mit dem C_2H_5-O Radikal der verschwundenen Carbäthoxylgruppe zur Alkoholmolekel zusammengetreten ist und sich als solche abgespalten hat, und daß also die Ringbildung zwischen der Hydrazongruppe und dem Carboxylrest unter Einschluß der beiden Hydrazonstickstoffatome zustande gekommen ist.

Nun fragt es sich, ***welche*** *von den beiden Carbäthoxylgruppen* sich an der Ringbildung beteiligt hat, ob die der Hydrazongruppe benachbarte oder die entfernter stehende.

Hier gibt es nur eine Möglichkeit. Die benachbarte Carbäthoxylgruppe kommt für den Ringschluß nicht in Betracht, denn dabei könnte nur ein nicht sehr fester Viererring zustande kommen; der entstehende Körper dagegen bildet einen so festen und so schwer zu sprengenden Ring, daß jener Viererring hier von vornherein ausgeschlossen ist.

Auch die Möglichkeit, daß das abgespaltene Alkoholmolekül sich vielleicht aus dem H-Atom der Enolgruppe und dem C_2H_5-O Radikal einer Carbäthoxylgruppe zusammensetzen könnte, kann nicht einen Augenblick mitkonkurrieren, denn das würde nur ganz labile Dreierringe geben.

Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß der Ringschluß zustande gekommen sein muß im Sinne der Formel:



und daß dabei ein dem Fünferring der Pyrazolone entsprechender Sechserring mit zwei N-Atomen entstanden ist. Die aus den Azohydrazonen hervorgehenden Ringkörper sind also als Derivate des Pyridazinonringes anzusprechen.

Dabei ist nun noch die Frage offen, ob bei der Ringbildung die vorher bestehende Enolform erhalten geblieben ist.

Die Ringkörper geben selbst mit allen Finessen nicht die geringste Eisenchloridreaktion. Somit wird man wohl

annehmen müssen, daß bei dem Ringschluß die Enolgruppe sich in die Ketoform umgelagert hat. Solche Umlagerungen findet man ja häufig. So geben z. B. die Göllerschen und die analogen Acetondicarbonsäureestercombinationsprodukte, trotzdem sie die Enolform haben, ohne weiteres mit Phenylhydrazin Pyrazolone. Also auch hier hat sich das Enol während des Ringschlusses spielend leicht in die Ketogruppierung umgelagert, und man darf diese Condensation nicht etwa als Beweis für die Ketoform betrachten.

Für die leichte Umlagerungsfähigkeit dieser Keto-Enole möchte ich hier noch ein Argument anführen, das ein sehr interessantes Streiflicht auf das Wesen der ketoenoltautomeren Verbindungen wirft.

Ich machte die Beobachtung, daß die in den gelben Lösungen durch die Eisenchloridreaktion hervorgerufene schwarzbraune Farbe beim Erhitzen wieder verschwindet und beim Abkühlen augenblicklich wieder zum Vorschein kommt. Man kann diesen durch seine augenblickliche Umkehrbarkeit charakterisierten Vorgang mit derselben Probe immer wiederholen. Besonders gut läßt sich diese merkwürdige Reaktion am [β.Naphthylamin-azo]-acetondicarbonsäureester beobachten, an dem ich gegen zehn Mal mit derselben Probe die schwarzbraune Lösung in die gelbe und diese wieder in die schwarz-braune usw. verwandelte.

Diese Erscheinung ist wohl kaum anders aufzufassen, als daß die bei der Eisenchloridreaktion zutage tretende Enolform sich durch Erwärmung in die Ketoform umlagert, um beim Abkühlen sofort wieder zur Enolform zurückzukehren. Dies gibt also einen Fingerzeig für die leichte Umlagerungsfähigkeit, und so wäre auch hier bei der Ringbildung eine Umlagerung in die Ketoform leicht erklärlich; und sie ist sogar sehr wahrscheinlich, da eine

durch die Enolform in den Ring eingezogene zweite Doppelbindung den Körper sicherlich nicht als einen so beständigen und schwer zu sprengenden Ringkörper charakterisieren würde.

Die Ringkörper sind gegen *Natronlauge* sehr beständige Verbindungen und werden selbst durch Kochen nicht aufgespalten; es findet dabei lediglich eine Verseifung der einen, noch am Ring hängenden Carbäthoxylgruppe statt. Der aus der Lösung durch Salzsäure ausgefällte rote Körper ist demgemäß, was vorauszusehen war, eine Carbonsäure; im übrigen ist er von der Natronlauge nicht angegriffen worden.

Diese Ringkörper zeigen also eine Beständigkeit, wie wir sie ja von den Pyrazolonen und Pyridazinonen hinlänglich kennen. Es steht zu erwarten, daß weitere Untersuchungen über diese Ringkörper ihre Konstitution als Pyridazinonderivate bestätigen werden; ein anderer Ringschluß als der zum Pyridazinonring ist unter den vorliegenden Verhältnissen und den Eigenschaften dieser Körper nach gar nicht möglich.

Es ist damit durch das doppelte Kuppeln des Acetondicarbonsäureesters eine neue und sehr einfache Pyridazinonsynthese gefunden.

Die leichte und einfache Art ihrer Durchführung, nach der man einfach den Acetondicarbonsäureester mit zwei Molekülen Azocomponente zusammenlegt, und dann das Combinationsgemisch, ohne das Azohydrazon zu isolieren, kurz erhitzt, ferner die reichliche Ausbeute dürfte sicherlich als die einfachste und lohnendste Pyridazinonsynthese zu betrachten sein.

Mit der Auffindung dieser Methode, durch Diazotieren und Kuppeln direkt zu Ringkörpern zu gelangen, ist für die organische Chemie eine ganz neuartige Synthese von heterocyklischen Sechserringen gewonnen.

Es steht zu vermuten, daß der Ringschluß von den Azohydrazonen zu den Pyridazinonen auch bei dem erwähnten charakteristischen Farbenumschlag in der conc. H_2SO_4-Lösung vor sich gegangen ist. Dahingehende Versuche ergaben zwar, daß der durch Wasser aus der Schwefelsäurelösung wieder ausgefällte rote Körper nicht vollkommen identisch ist mit dem in Frage kommenden Ringkörper — er hat z. B. einen höheren Schmelzpunkt —, doch da seine qualitative Analyse das Vorhandensein von Schwefel anzeigt und er im Gegensatz zu den Pyridazinonkörpern ziemlich wasserlöslich ist, *sich also als eine Sulfonsäure offenbart,* so muß man wohl annehmen, daß die Schwefelsäure das Azohydrazon zunächst in den Ringkörper übergeführt und dann noch außerdem sulfuriert hat. Die Verbindung wäre demnach als eine Pyridazinonsulfonsäure anzusehen; sie löst sich demgemäß als Säure auch leicht in Bicarbonat. Auf diese Dinge noch näher einzugehen lag außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Anders verhalten sich die Azohydrazone kalter conc. Salzsäure gegenüber, von der sie im Gegensatz zur Schwefelsäure nicht so leicht angegriffen werden. Auch beim Erhitzen bleiben sie noch lange unverändert, und erst nach tagelangem Kochen am Rückflußkühler wird das gelbe Azohydrazon von der Salzsäure allmählich in ein schokoladenbraunes Produkt von viel höherem Schmelzpunkt übergeführt, das offenbar auch einen Ringkörper darstellt. Die Einwirkung der Salzsäure wird aller Wahrscheinlichkeit nach die sein, daß durch das Kochen zunächst Phenylhydrazin abgespalten wird und dieses sich dann mit dem β.Ketosäureester zu einem Pyrazolon condensiert.

Experimenteller Teil.

I.

Acetondicarbonsäureäthylester.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ CO \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Dem Acetondicarbonsäureester gibt man gewöhnlich die obige Ketoformel, indes ist er immer enolisiert. Daß er in wässrig alkoholischer Lösung die Enolform hat, ist ja eine bekannte Tatsache, er ist aber auch so wohl wenigstens zum Teil ein Enol. Wirft man ein festes Körnchen Eisenchlorid in den Acetondicarbonsäureester, so erhält man sofort eine sehr intensive Eisenchloridreaktion. Mit wässriger Eisenchloridlösung gibt der Ester natürlich erst recht eine eklatante Enolreaktion.

Acetondicarbonsäureestercombinationen.

Zu der von Göller[1]) angegebenen Darstellungsweise der Acetondicarbonsäureäthylestercombinationen sind be-

1) Tübinger Dissertat. 1910.

züglich der Versuchsanordnung beim Combinieren einige nähere und ergänzende Vorschriften hinzuzufügen.

Nach Göllers Angaben wird $^1/_{20}$ Grammmolekül des betreffenden Arylamins in 25 ccm conc. Salzsäure gelöst, in der üblichen Weise diazotiert und die Diazolösung dann „in eine Mischung aus 11 g Acetondicarbonsäureester (gelöst in Alkohol) und 34 g Natriumacetat (gelöst in Wasser) eingegossen".

Dazu ist zunächst zu bemerken, daß die Angaben „25 ccm conc. Salzsäure" und demgemäß auch 34 g Natriumacetat viel zu hoch gegriffen sind. Es ist ja richtig, daß ein Ueberschuß von Salzsäure und von Natriumacetat nichts schadet, aber andererseits hat es auch keinen Zweck, in so verschwenderischer Weise mit den Reagentien zu arbeiten und grundlos so viel anorganische Salze hineinzubringen, die man dann mit Mühe nur wieder auswaschen muß. Wenn man also statt der obigen Zahlen 15 ccm conc. Salzsäure und etwa 25 g Natriumacetat anwendet, so genügt das vollkommen und ist schon reichlich genug mit Ueberschuß berechnet.

Ferner ist zu den obigen Combinationsangaben hinzuzufügen, daß es für den glatten Verlauf der Combination und für die Erzielung von möglichst einheitlichen und reinen Produkten oft von Wichtigkeit ist, daß in langsamem Tempo combiniert wird. Es ist also die Vorsichtsmaßregel zu befolgen, daß die Diazolösung nicht zu der Acetondicarbonsäureesterlösung „zugegossen" wird, sondern daß man sie in dünnem, langsamem Strahl zulaufen, unter Umständen sogar nur zutropfen läßt, damit die schwieriger kuppelnden Componenten Zeit zum gleichmäßigen Combinieren haben. Dies kommt zumal bei den leicht ölig ausfallenden Kuppelungsprodukten in Betracht.

Bei den meisten Combinationen ist es weiterhin von Wesen, daß beim Zusammenlegen der beiden Componenten

das aus den zwei Flüssigkeiten bestehende Reaktionsgemisch durch ein Rührwerk gut durcheinandergewirbelt wird; bisweilen ist sogar sehr *lebhafte* Turbinenrührung erforderlich. Angebracht erscheint es bei manchen Combinationen auch, das Zusammenlegen der Componenten unter Kühlung vorzunehmen. Unter Befolgung der hier angegebenen Versuchsvorschriften kann man auch die schwierigeren Combinationen mit gutem Erfolg ausführen.

Nun wurde im Verlaufe der hier vorliegenden Untersuchungen aber noch eine andere Methode für die Acetondicarbonsäureestercombinationen aufgefunden, die bisweilen vor der bisher angewandten manche Vorteile hat.

Diese hinsichtlich des Zusammenlegens der Componenten neue Combinationsanordnung besteht darin, daß man die beiden Componenten nicht direkt bei ihrem Zusammentreten kuppeln läßt, sondern sie unter Bedingungen zusammenlegt, unter denen sie, ohne zu reagieren, indifferent nebeneinander liegen, dann das Gemenge der beiden zusammengegebenen Flüssigkeiten lebhaft durcheinander rührt, sodaß die Moleküle der beiden Componenten sich gleichmäßig verteilt nebeneinander befinden, und nun erst der jetzt einheitlichen Flüssigkeit die zum Combinieren erforderlichen Reaktionsbedingungen gibt. Man läßt also die Diazolösung nicht wie bisher in eine Mischung aus Acetondicarbonsäureester und Natriumacetat eintropfen, sondern man legt den Ester und die Diazolösung ohne Natriumacetatzusatz, also in salzsaurer Lösung, gleich auf einmal zusammen und läßt nun erst unter lebhafter Turbinenrührung die Acetatlösung ganz langsam zulaufen. Die Kuppelung tritt erst jetzt während des Zugebens des Natriumacetats ein, und zwar ganz allmählich und in dem Maße, wie die Combinationsflüssigkeit durch das Zutröpfeln des Acetats langsam essigsauer wird.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber der anderen besteht darin, daß die Moleküle der Azocomponente, wie bereits angeführt, *schon vor dem Kuppeln* gleichmäßig verteilt neben den Molekülen der aliphatischen Componente liegen und daß es nicht dem Zufall überlassen wird, wie die Moleküle beim Zulaufen der Diazolösung in dem ungleichmäßig entstehenden Flüssigkeitsgemenge grade aufeinandertreffen. Die so abgeänderte Versuchsanordnung garantiert nach dieser Richtung hin damit ein einheitliches Combinieren. Denn durch die vollkommen gleichmäßige Verteilung und Anordnung der beiderseitigen Moleküle zueinander ist die bei der anderen Methode bestehende Eventualität, daß die Diazomoleküle beim Eintropfen in die Reaktionsflüssigkeit zufällig gerade auf schon gekuppelte Estermoleküle stoßen und diese vielleicht aus diesem Grunde noch ein zweites Mal an der anderen kuppelungsfähigen Gruppe combinieren könnten, in diesem Sinne durchaus vermieden.

Im dritten Teil der theoretischen Abhandlung wurde ausführlich erörtert, daß der Alkoholprocentgehalt der Reaktionsflüssigkeit von bedeutsamer Wichtigkeit für den Verlauf der Combination sei. Auch bei dieser im Vorstehenden geschilderten neuen Versuchsanordnung ist es für den Combinationsvorgang und für die Erzielung eines einheitlichen Produktes, wie bei der bisherigen Methode, von derselben einschneidenden Bedeutung, ob die Reaktionsflüssigkeit stark alkoholisch oder sehr wässrig gehalten ist. Besonders gut kann man das an der m.Xylidincombination beobachten, an der diese Erscheinung auch eingehender untersucht wurde.

Wenn nämlich die Reaktionsflüssigkeit hochprocentig alkoholisch ist, dann wird sofort bei dem Zufließen der Acetatlösung in das Combinationsgemisch die Flüssigkeit prachtvoll rot, und es fällt beim weiteren Combinieren ein

leuchtend carminrotes Combinationsprodukt aus. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus dem citronengelben Monoazokörper, dem eigentlichen Combinationsprodukt, enthält aber — und das ist dem Einfluß des hohen Alkoholprocentgehaltes zuzuschreiben — eine immerhin recht beträchtliche Menge des in Nebenreaktion entstandenen roten m.Xylidinpyridazinons, das infolge seiner intensiven Farbe dem ganzen Combinationsprodukt das rote Aussehen verliehen hat.

Wenn die Reaktionsflüssigkeit dagegen sehr wässrig gehalten ist, dann entsteht beim langsamen Eintropfen der Acetatlösung ein rein hellgelber Niederschlag, der absolut frei von dem roten Nebenkörper ist; auch die Flüssigkeit bleibt gelb und zeigt keine Rotfärbung. Nach der nunmehr *beendeten Combination* tritt bei dieser stark wässrig gehaltenen Versuchsanordnung jetzt *auch bei Zugabe von Alkohol keine Rotfärbung mehr* auf, selbst nicht beim Erhitzen. Auch löst sich eine Probe des Combinationsproduktes in heißem Alkohol mit rein gelber Farbe, ist also frei von den geringsten Spuren des roten Körpers.

Diese Tatsache, daß der Alkohol *nach Beendigung der Combination* dem Produkt nichts mehr schadet, sondern *nur* ***während*** *der Combination,* ist also ein strikter Beweis dafür, daß der Alkoholgehalt auf den Kuppelungsvorgang einen tiefeinschneidenden Einfluß hat. Diese auffällige Wirkung läßt sich aber nur auf die Tautomerieverhältnisse des Acetondicarbonsäureesters und auf die durch den Alkohol verursachte Veränderung des Esters zurückführen. Eine Unmenge von angestellten Parallelversuchen bestätigten dies.

[p.Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.

Die von Göller gegebene Darstellungsweise bedarf einer Abänderung und Richtigstellung. Göller gibt an, daß das p.Nitranilindiazoniumchlorid im Gegensatz zu den anderen Azocomponenten, die mit dem Acetondicarbonsäureester in essigsaurer Lösung combiniert werden, auch in salzsaurer Lösung mit dem Ester kuppelt, und führt im experimentellen Teil die Combination auch mit salzsaurer Lösung aus. Es ist richtig, daß die p.Nitranilinazocomponente auch unter dieser Versuchsbedingung reagiert, doch geht die Reaktion nicht in glattem Verlauf vor sich, so daß es also jedenfalls besser ist, auch das p.Nitranilin in essigsaurer Lösung mit dem Acetondicarbonsäureester zu combinieren. Es entstehen nämlich in salzsaurer Lösung zwei Produkte. Während der [p.Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester den Schmelzpunkt 105° hat, entsteht hier ein Kristallbrei, der schon als Rohprodukt den Schmelzpunkt 137° hat. Beim Umkristallisieren aus Alkohol lassen sich dann zwei Körper von einander trennen, der [p.Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester vom Schmp. 105° und ein ebenfalls gelber, in Alkohol überaus schwer löslicher Körper vom Schmp. 172°.

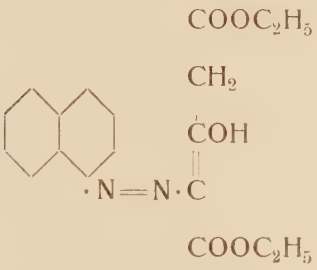
[Anilin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.

Göller erhielt diesen Körper nur als ein dunkelrotes Oel, das er als solches im Scheidetrichter isolierte und durch Ausziehen mit Aether reinigte. Dieses Oel brachte er durch wochenlanges Stehen im Vakuum zur Kristallisation und erhielt daraus direkt sein Reinprodukt. Es ist nun klar, daß ein solches Produkt auf große Analysenreinheit keinen Anspruch erheben kann, und so ist denn

auch Göllers Schmelzpunkt ganz unrichtig und viel zu tief. Ich versuchte daher das Combinationsprodukt gleich bei der Combination als festen kristallinischen Niederschlag zu erhalten und es durch Umkristallisieren zu reinigen, nicht aber wie Göller durch Reinigen als Oel und Abstreichen auf Tonteller. Die Reaktionsflüssigkeit wurde deshalb noch vor dem Ausfallen des Körpers in den Eisschrank gestellt. Schon im Laufe eines Tages kristallisiert dann der [Anilin-azo]-acetondicarbonsäureester, zuerst noch in sehr geringer Ausbeute, mit orangegelben Kristallen aus. Dieses Rohprodukt hat schon einen besseren und höheren Schmelzpunkt als Göllers Analysenprodukt, nämlich 44—45°, während Göllers Reinprodukt bei 40—42° schmilzt. Das Umkristallisieren stößt auf einige Schwierigkeiten, da der Körper wegen seines niedrigen Schmelzpunktes immer wieder leicht als Oel ausfällt; es bedarf einiger Geschicklichkeit, um die richtige Concentration zu treffen. Am besten kristallisiert er aus Ligroin. Die Ligroinlösung kocht man vor dem Filtrieren zur Reinigung des Produktes und zum gleichzeitigen Trocknen des Ligroins mit wasserfreiem Natriumsulfat einige Zeit am Rückflußkühler. Man erhält so wunderschöne riesig große und scharfkantig ausgebildete hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 49—50°, also fast 10° höher als nach Göllers Verfahren.

II.

[α.Naphthylamin-azo]-acetondicarbonsäure-äthylester.



Die zur Kuppelung mit dem Ester benötigte α.Naphthylamindiazoniumchloridlösung kann man nicht nach dem sonst gebräuchlichen Verfahren herstellen, da die Diazolösung des Naphthylamins sehr empfindlich ist und große Neigung zum Zusammenschluß mit noch unangegriffenem und undiazotiertem Naphthylamin unter Bildung von [α.Naphthylamin-azo]-α.Naphthylamin resp. [β.Naphthylamin-azo]-β.Naphthylamin besitzt. Die wässrige Lösung des Naphthylamins scheidet nämlich bei dem notwendigen weiteren Zusatz von Salzsäure wieder Naphthylaminchlorhydrat aus, und dies ist der Grund, daß nun die Diazolösung mit dem ausgeschiedenen Chlorhydrat unter der Einwirkung der *alkalisch* reagierenden Nitritlösung kuppelt.

Um die Bildung dieses in unverhältnismäßig großer Menge in Nebenreaktion entstehenden Amidoazokörpers zu vermeiden, muß man die zu seiner Entstehung führenden zwei Faktoren, nämlich das Ausscheiden des Naph-

thylaminchlorhydrats und das Alkalischreagieren der Nitritlösung ausschließen und daher beim Diazotieren ein etwas abweichendes Verfahren einschlagen. Es ist also nach folgender Methode zu diazotieren.

Man löst das Naphthylamin in der zwanzigfachen Menge Wasser durch Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Salzsäure unter Erwärmen auf, läßt auf 0^0 abkühlen und gibt nun noch die berechnete Menge Salzsäure unter starkem Rühren hinzu, wobei sich das salzsaure Salz der Base in feinen Kriställchen abscheidet. Zur Erzielung einer glatten Diazotierung ist es aus dem oben angegebenen Grunde hinsichtlich des Einflusses der alkalischen Nitritlösung unbedingt notwendig, daß man die auf 0^0 gekühlte Nitritlösung durch einige Tropfen Salzsäure mineralsauer macht. Titriert man dann mit ihr das salzsaure α.Naphthylamin, bis Jodkaliumstärkepapier einen Ueberschuß von salpetriger Säure anzeigt, so erhält man eine vollkommen klare Diazolösung, die frei von Amidoazoverbindung ist, während nach der üblichen Methode ziemlich große Mengen davon entstehen.

Die auf diese Weise von 7,15 g α.Naphthylamin hergestellte Diazolösung gießt man unter guter Kühlung und Turbinenrührung langsam in eine alkoholische Lösung von 11 g Acetondicarbonsäureester, der man vorher noch 25 g Natriumacetatlösung hinzugefügt hat. So oft beim Eintropfen der Diazolösung eine Trübung eintritt, werden weitere Mengen Alkohol hinzugefügt. Die Kuppelung der beiden Componenten tritt im Augenblick ein. Eine direkt nach der Zugabe der Diazolösung angestellte Prüfung mit R-Salz ergibt, daß die Combination bereits beendet ist. Da das Combinationsprodukt Neigung zum Verharzen hat, ist es ratsam, das Rührwerk noch eine Zeitlang laufen zu lassen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag ab, der nach dem Ab-

nutschen, Nachwaschen und Trocknen gelb aussieht. Ausbeute 14,5 g = 81 Prozent. Die zweite Kristallisation sieht schokoladenbraun aus und enthält neben dem Hauptprodukt geringe Mengen eines viel höher schmelzenden roten Körpers.

Bei der vorstehend geschilderten Ausführung des [α. Naphthylamin-azo]-acetondicarbonsäureäthylesters und ebenso bei den folgenden β.Naphthylamin-Anisidin- und den Phenetidincombinationen wurde in sehr hochprozentig alkoholischer Reaktionsflüssigkeit combiniert. So wurde der Acetondicarbonsäureester in 500 ccm Alkohol gelöst, das Natriumacetat wurde ebenfalls in Alkohol gelöst, und bei den weiteren Combinationen wurde auch die Wassermenge beim Diazotieren auf das Mindestmaß reduziert und die Diazolösung meist nur mit 50 ccm Wasser hergestellt, so daß also der Alkoholprozentgehalt ein überaus hoher war.

Es hat sich indes herausgestellt, wie schon an anderer Stelle ausgeführt wurde, daß dies nicht praktisch ist; im Gegenteil darf die Lösung zu einer glatten Reaktion und zum Vermeiden von Nebenkörpern einen gewissen Alkoholprozentgehalt nicht übersteigen. Es ist daher zu raten, die Lösung von Anfang an nicht zu alkoholisch zu halten. Natürlich darf andererseits der Niederschlag auch nicht zu früh ausfallen, und es ist daher bei einer während der Combination eintretenden Trübung Alkohol zuzusetzen. Um nun dieses für die Reinheit des Produktes eventuell schädlich werdende Zusetzen von weiteren Mengen Alkohol vermeiden zu können, ist es jedenfalls von Vorteil, wenn man danach trachtet, den Körper möglichst bald kristallinisch zur Abscheidung zu bringen. Sobald man dies erreicht hat, und zwar durch Reiben mit einem Glasstab oder eventuell durch Impfen, ist ein weiteres Zusetzen von Alkohol nicht mehr nötig.

Diese hier erörterten Ausführungen gelten für alle Acetondicarbonsäureesterkuppelungen und brauchen daher bei den weiteren Combinationen nicht immer wieder erwähnt zu werden.

Durch die im vorliegenden Falle zu stark alkoholische Lösung ist bei der Combination ein roter Nebenkörper entstanden, der sich beim Umkristallisieren sehr schwer trennen läßt und das Combinationshauptprodukt in lästiger Weise verunreinigt. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, bildet der [α.Naphthylamin-azo-]acetondicarbonsäureester citronengelbe rosettenförmig angeordnete Nadelbüschel, die mit bloßem Auge betrachtet von schimmelpilzartigem Aussehen sind. Sie haben den Schmelzpunkt 74—75°. Das Rohprodukt muss so oft umkristallisiert werden, bis der Körper sich in Alkohol und in heißer Natronlauge mit rein gelber Farbe und ohne die geringste Rotfärbung auflöst, wozu zuweilen 4—5 maliges Umkristallisieren erforderlich ist. Am besten kocht man ihn bei den ersten Malen mit Tierkohle auf. Der [α.Naphthylamin-azo]-acetondicarbonsäureester ist ungemein leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aether, Aceton, Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol, leicht in Ligroin, unlöslich in Wasser. In kalter conc. Schwefelsäure geht er sofort in leuchtend kirschrote Lösung, die durch Erhitzen in weinrot bis madeirabraun umschlägt. Durch Zusetzen von Wasser zu der kirschroten Lösung fällt der Körper rein citronengelb wieder aus. Aus der weinroten Lösung dagegen fällt durch Wasser nichts wieder aus.

Durch fraktionierte Kristallisation erhält man aus den Mutterlaugen, vor allem durch Auskochen der Tierkohle mit Alkohol, in geringen Spuren den oben erwähnten roten Nebenkörper, der einen intensiven Farbstoffcharakter hat, sich schwer von dem gelben Hauptkörper trennen läßt und dadurch das Umkristallisieren so erschwert hat.

Dieser rote Nebenkörper wird im dritten Teil nähere Erörterung finden.

Analysen:

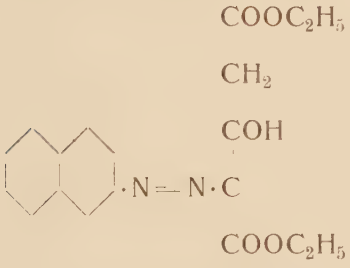
I. 0,1600 g Subst. gaben 0,374 CO_2
0,0831 H_2O

II. 0,162 g Subst. gaben 11,1 ccm N bei 19° und 719 mm

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_5N_2$	Gefunden I.	II.
C = 64,01 %	63,75 %	
H = 5,66 %	5,81 %	
N = 7,87 %		7,58 %
O = 22,46 %		

Mol. Gew. 356,18.

[β-Naphthylamin-azo]-acetondicarbonsäure-äthylester.



7,15 g β.Naphthylamin diazotiert man mit einer 20-prozentigen Nitritlösung in der beim α.Naphthylamin angegebenen Weise oder auch nach der in der Technik üblichen, im Möhlau und Bucherer angegebenen Methode, wobei es bei beiden Verfahren wieder von Wichtigkeit ist, daß die Nitritlösung mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion angesäuert ist. Diese Diazolösung läßt man unter Rühren und guter Kühlung in eine Mischung aus in Alkohol gelöstem Acetondicarbonsäureester (11 g) und Natriumacetatlösung (25 g) langsam einfliessen. Ebenso

kann man natürlich auch hier wie bei allen diesen Combinationen in der Versuchsanordnung combinieren, daß man den Acetondicarbonsäureester mit der Diazolösung in salzsaurer Lösung zusammenlegt, und nun erst durch Zufließenlassen der Acetatlösung das fertige Combinationsgemisch essigsauer macht. Beim Entstehen einer Trübung ist bis zur Lösung Alkohol zuzusetzen. Das Combinationsprodukt ist hier kaum kristallinisch zum Abscheiden zu bringen und beansprucht auch viel längere Zeit als die anderen Derivate. Allmählich scheiden sich kleine Oeltröpfchen ab, die sich im Laufe von mehreren Tagen als ein schweres dunkles Oel am Boden ansammeln. Durch energisches Reiben mit einem Glasstab und eventuelles Abgießen der überstehenden Flüssigkeit gelingt es, das Oel nach längerem Stehenlassen zum völligen Erstarren zu bringen; man erhält so eine schmutzig-körnige Masse, die man mit Wasser gut auswäscht, um die anorganischen Salze zu entfernen, dann abnutscht und zum Entfernen von noch anhaftendem Oel auf Tontellern abpreßt. Nach dem vollständigen Trocknen im Exsiccator pulvert man die grobkörnigen Teile der harten Masse in der Reibschale. Das Produkt bildet, so behandelt, ein rostbraunes Pulver. Ausbeute 15,5 g. Man kristallisiert aus 200 ccm Alkohol mehreremal um, bis die alkoholische Lösung nicht mehr rot gefärbt wird. Um gleich beim ersten Male die größten Mengen der Verunreinigungen und des Nebenkörpers herauszubringen, kocht man die alkoholische Lösung zweimal je 10 Minuten mit Tierkohle auf, was den Erfolg hat, daß die von dem Nebenkörper zuerst undurchsichtig tief rote Lösung beim ersten Auskochen schon durchsichtig rot wird, beim zweiten Male nur noch rötlichgelb aussieht. Man muß wieder so lange umkristallisieren, bis der Körper sich auch in heißer Natronlauge mit rein citronengelber Farbe auflöst. Eine Rotfärbung beim Lösen des oft schon analysenrein aussehenden Körpers rührt noch

von Spuren des Nebenkörpers her und ist durch weiteres Umkristallisieren zu beseitigen. Durch verdünnte Salzsäure fällt aus der Alkalilösung ein citronengelber Körper wieder aus. In kalter conc. Schwefelsäure löst sich das Combinationsprodukt, auch in völlig analysenreinem Zustande, zu einer leuchtend roten Lösung, aus der durch Wasser ebenfalls wieder ein citronengelber Körper ausfällt. In heißer conc. Schwefelsäure dagegen löst er sich mit schwarzer Farbe. Aus dieser Lösung fällt im Gegensatz zu der roten Lösung durch Wasser nichts wieder aus. Der [β.Naphthylamin-azo]-acetondicarbonsäureester bildet lange sternförmig übereinander gelagerte gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 86,5—87°. Er ist ungemein leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Methylalkohol, Benzol, Essigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aether und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in hochsiedendem Ligroin, noch schwerer in mittelsiedendem Ligroin, fast unlöslich in niedrig siedendem Ligroin, ganz unlöslich in Wasser. Durch Auskochen des Tierkohlenschlammes mit Alkohol oder noch besser mit Eisessig erhält man eine tiefrote Lösung, aus der man durch fraktionierte Kristallisation in Spuren wieder den roten Nebenkörper isolieren kann. Er hat dieselben Eigenschaften wie die analogen Nebenprodukte der anderen Combinationen.

Analysen:

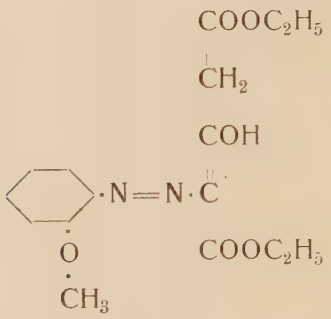
I. 0,1479 g Substanz gaben 0,3477 CO_2
0,0754 H_2O

II. 0,1767 g Substanz gaben 12,3 ccm bei 20° und 729 mm

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_5N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 64,01 %	64,12 %	
H = 5,66 %	5,71 %	
N = 7,87 %		7,78 %
O = 22,46 %		

Mol. Gew. 356,18.

[o.Anisidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.



Die Darstellung dieses Combinationsproduktes stößt im Gegensatz zu der im Vorstehenden beschriebenen α. und β.Naphthylamincombination auf keine Schwierigkeiten, da das o.Anisidin sich leicht und einfach diazotieren läßt und auch der Kuppelungsvorgang sich rasch und ohne Complikationen vollzieht. Auch gelangt das Combinationsprodukt nicht ölig und schmierig, wie bei der β.Naphthylamincombination, sondern schön kristallinisch zur Abscheidung.

6,15 g o.Anisidin diazotiert man nach der gewöhnlichen Methode mit 15 ccm conc. Salzsäure, die man mit 50 ccm Wasser verdünnt hat, und einer 20-prozentigen Nitritlösung. Diese Diazolösung wird in der bereits beschriebenen Weise mit 11 g in Alkohol gelöstem Acetondicarbonsäureester in essigsaurer Lösung zusammengelegt. Die Kuppelung tritt sofort ein, und nach kurzer Zeit (2 bis 3 Stunden) kristallisiert der [o.Anisidin-azo]-acetondicarbonsäureester in reichlicher Menge als orangefarbener Kristallbrei aus, den man abnutscht, mit verdünntem Alkohol nachwäscht und im Exsiccator trocknet. Er bildet so schon als Rohprodukt rein orangegelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 70—72°. Ausbeute 14 g. Man kristallisiert

den Körper unter Kochen am Rückflußkühler aus 800 g mittelsiedendem Ligroin, dem man zum Trocknen und gleichzeitigen Reinigen des umzukristallisierenden Produktes ein paar Gramm wasserfreies Natriumsulfat zusetzt, oder aus Alkohol um und erhält so glänzende längliche gelbe Blättchen; bei sehr langsamem Auskristallisieren erweisen sich diese als wohl ausgebildete sehr lange und schmale rhombische Tafeln, die dem bloßen Auge zuweilen als lange Nadeln erscheinen und so den Eindruck hervorrufen können, als hätte der Körper zwei Kristallformen. Die Kristalle haben den Schmp. 72—74°, also das Rohprodukt war schon sehr rein. Der [o.Anisidin-azo]-acetondicarbonsäureester ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Essigester, Methylalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und hochsiedendem Ligroin, leicht löslich in Aether und mittelsiedendem Ligroin, schwer löslich in niedrigsiedendem Ligroin, unlöslich oder so gut wie unlöslich in Wasser. Er löst sich ferner in kalter conc. H_2SO_4 zu braunschwarzer Lösung, aus der durch Wasser ein gelber Körper wieder ausfällt. In Alkali löst er sich mit gelber Farbe, durch Salzsäure entsteht hier nur eine Trübung. Das Rohprodukt löst sich in Alkali mit rötlicher Farbe, aus dieser Lösung fällt durch Salzsäure ein tiefroter Niederschlag aus, der also dem Nebenkörper zuzuschreiben ist.

Ich gab oben beim Diazotieren die Wassermenge mit 50 ccm an und habe diese geringe Menge deshalb genannt, weil ich die Combination wirklich so ausgeführt habe. Es ist aber besser, mehr Wasser anzuwenden und die Flüssigkeit nicht so stark alkoholisch zu halten. Dann wird man wohl auch hier den lästigen roten Nebenkörper vermeiden, wie ich es bei anderen Derivaten später nachgewiesen habe. Bei der Ausführung der Naphthylamin-Anisidin- und Phenetidincombinationen war der Einfluß

des Alkohols auf den Verlauf der Reaktion noch nicht bekannt.

Analysen:

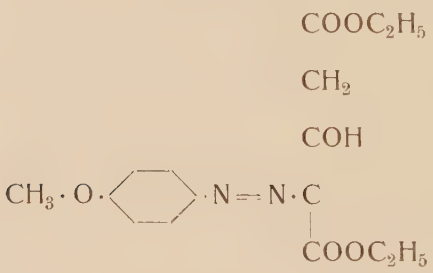
I. 0,1564 g Subst. gaben 0,3278 CO_2
0,0811 H_2O

II. 0,1665 g Subst. gaben 12,6 ccm N bei 20° und 723 mm

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_6N_2$	Gefunden I.	II.
C = 57,11 %	57,16 %	
H = 5,99 %	5,80 %	
N = 8,33 %		8,39 %
O = 28,55 %		

Mol. Gew. 336,17.

[p.Anisidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.



Das p.Anisidin diazotiert im Gegensatz zu seiner Orthoverbindung sehr langsam, und man muß daher beim Titrieren mit der Diazolösung gegen Ende des Zutropfenlassens sehr sorgfältig verfahren, damit das Amin auch wirklich vollständig diazotiert ist. Man löst 6,15 g p.Anisidin in 15 ccm mit Wasser verdünnter conc. Salzsäure und titriert diese salzsaure Lösung des Amins mit einer 20-prozentigen Nitritlösung, wobei man nach dem Auftreten der Jodkaliumstärkepapierreaktion immer wieder 5 Minuten

warten und noch so lange Nitritlösung zutropfen lassen muß, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Warten noch die Reaktion auf salpetrige Säure gibt. Diese Diazolösung legt man dann in der üblichen Weise mit dem Ester zusammen, indem man sie in eine Mischung aus 11 g Acetondicarbonsäureester (in Alkohol gelöst) und 25 g gelöstem Natriumacetat eintropfen läßt, oder sie nach der anderen Methode in salzsaurer Lösung mit dem Ester auf einmal zusammengießt und die Combinationsflüssigkeit nun erst *langsam* essigsauer macht.

Das p.Anisidinderivat hat dieselben unangenehmen Eigenschaften wie die β.Naphthylamincombination. Es kuppelt offenbar sehr langsam und ist trotz der größten Bemühung nicht kristallinisch zur Abscheidung zu bringen. Es kommt aus der Combinationsflüssigkeit zunächst überhaupt kein Niederschlag heraus. Im Laufe von 1 bis 2 Wochen sammelt sich dann am Boden ein schweres dunkles Oel an, das man durch Abgießen der überstehenden Flüssigkeit und durch längeres Stehenlassen, eventuell im Vakuum, zum Erstarren bringt. Man erhält das Combinationsprodukt so als einen harten braunen Klotz, der nach dem Zerklopfen ein orangefarbiges Pulver darstellt. Ausbeute 16,8 g. Man kristallisiert aus 150 ccm Alkohol um, indem man wieder wie bei den bisherigen Combinationen die Lösung 2mal mit Tierkohle aufkocht und durch fraktionierte Kristallisation den roten Nebenkörper vom Hauptkörper trennt. Man verfährt dabei so, daß man als erste Kristallisation immer nur sehr wenig auskristallisieren läßt, die zweite, die dritte usw. Kristallisation jede für sich wieder von neuem umkristallisiert, die Mutterlaugen dann zusammengießt, eindampft und daraus wieder verschiedene Fraktionen auskristallisieren läßt, die man in gleicher Weise behandelt. Man reichert die Mutterlauge dadurch so mit dem roten Körper an, daß man ihn dann

schließlich in geringer Menge isolieren kann. Gleichzeitig erhält man dabei durch das häufige Wiederumkristallisieren den Hauptkörper sehr rein und durch das immer Wiederverwenden der Mutterlaugen ohne größere Verluste. Es ist dies ein sehr zeitraubendes Verfahren, jedoch auf andere Weise bekommt man bei diesen Combinationen die beiden Körper nicht auseinander, zumal gerade der rote Nebenkörper der schwerer lösliche ist; er kommt daher immer mit zuerst heraus, trotzdem er nur in so geringen Spuren zugegen ist. Vollkommen befreit von dem Nebenkörper stellt der [p.Anisidin-azo]-acetondicarbonsäureester einen grell citronengelben Körper von prachtvoll reiner Farbe dar. Er kristallisiert in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 57—59°. Er ist überaus leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig, Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Schwefelkohlenstoff, nicht ganz so leicht in Aether und Essigester, schwer löslich in hochsiedendem Ligroin, noch schwerer in mittelsiedendem, fast unlöslich in niedrigsiedendem Ligroin und in Wasser. Er löst sich ferner in Natronlauge mit gelber Farbe, durch Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt ein gelblich weißer Körper wieder aus, bei dem jedenfalls seiner Farbe nach die Azogruppe aufgespalten ist. Es ist dies offenbar die sogenannte „weiße Säure", die ein durch Einwirkung der Natronlauge unter Wasserabspaltung entstandener Ringkörper ist und mit der sich Göller[1]) bei den andern Derivaten schon eingehend befaßt hat. In kalter conc. Schwefelsäure löst sich der [p.Anisidin-azo]-acetondicarbonsäureester zu einer gelbroten Lösung, aus der durch Wasser ein citronengelber Körper wieder ausfällt. In heißer conc. Schwefelsäure löst er sich mit madeirabrauner Farbe; aus dieser Lösung fällt indes durch Wasser nichts wieder aus.

1) Tübinger Dissertat. 1910.

Analysen:

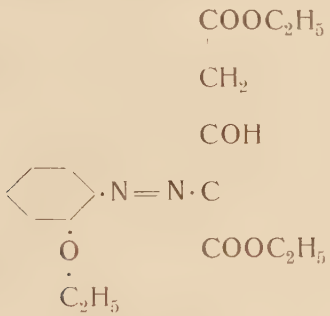
I. 0,1627 g Subst. gaben 0,3397 CO_2
0,0839 H_2O

II. 0,1447 g Subst. gaben 10,8 ccm N bei 17° und 722 mm

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_6N_2$	Gefunden I.	II.
C = 57,11 %	56,94 %	
H = 5,99 %	5,77 %	
N = 8,33 %		8,35 %
O = 28,55 %		

Mol. Gew. 336,17.

[o.Phenetidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.



Die Diazolösung von 6,85 g o.Phenetidin wird in der bekannten Weise in essigsaurer Lösung mit 11 g in Alkohol gelöstem Acetondicarbonsäureester zusammengelegt. Auch dieses Combinationsprodukt hat etwas Neigung zum Oeligausfallen, doch gelingt es mit einiger Sorgfalt, ihn kristallinisch zur Abscheidung zu bringen, und er kommt dann nach längerer Zeit in rotbraunen Kristallen heraus, die ein sehr verunreinigtes Produkt darstellen. Man läßt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur oder eventuell im Eisschrank noch solange stehen,

bis sich der rotbraune Kristallbrei nicht mehr vermehrt, nutscht das Produkt dann ab, wäscht es gründlich, zuerst mit sehr verdünntem Alkohol, dann mit Wasser zur Entfernung der noch anhaftenden anorganischen Salze aus, preßt es auf Tontellern ab und trocknet es im Exsiccator. Man erhält den [o.Phenetidin-azo]-acetondicarbonsäureester auf diese Weise im Rohprodukt als ein hellbraunes Pulver. Ausbeute 16,2 g. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aether, Benzol, Essigester, Methylalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und hochsiedendem und mittelsiedendem Ligroin, schwer in niedrigsiedendem Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Man kristallisiert aus 150 ccm Alkohol um und trennt durch fraktioniertes Kristallisieren wieder den roten Nebenkörper. Das Reinprodukt des [o.Phenetidin-azo]-acetondicarbonsäureesters stellt ein gelbes Pulver dar, das bisweilen einen leichten Stich nach orangegelb hat und sich unterm Mikroskop als eine körnige Kristallmasse erweist. Der Körper hat den Schmp. 84—86°. Er löst sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, in heißer Natronlauge mit gelber Farbe. Aus der conc. Schwefelsäurelösung fällt durch Wasserzugabe ein orangegelber Niederschlag aus.

Analysen:

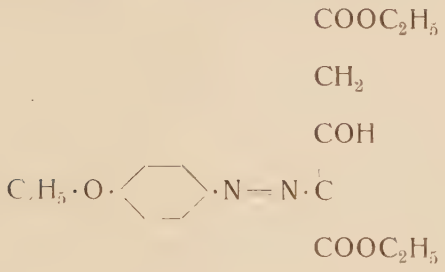
I. 0,1553 g Subst. gaben 0,3322 CO_2
0,0908 H_2O

II. 0,1437 g Subst. gaben 10,4 ccm N bei 19° und 725 mm

Berechnet für $C_{17}H_{22}O_6N_2$	Gefunden I.	II.
C = 58,25 %	58,34 %	
H = 6,33 %	6,54 %	
N = 8,00 %		8,07 %
O = 27,41 %		

Mol. Gew. 350,196.

[p.Phenetidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.



Das p.Phenetidin diazotiert sehr langsam und muß daher recht sorgfältig titriert werden. Es hat im Gegensatz zum o.Phenetidin die schon beim Naphthylamin beobachtete und dort ausführlicher erörterte Eigentümlichkeit, daß die wässrige Lösung seines salzsauren Salzes durch den fürs Diazotieren erforderlichen weiteren Zusatz von Salzsäure wieder p.Phenetidinchlorhydrat ausscheidet. Dieser Umstand gibt, wie wir beim Naphthylamin gesehen haben, Veranlassung dazu, daß das ausgeschiedene Chlorhydrat unter Einfluß der zufließenden alkalisch reagierenden Nitritlösung mit bereits diazotiertem p.Phenetidin kuppelt und mehr oder minder große Mengen der Amidoazoverbindung des p.Phenetidins entstehen läßt. Um dies zu vermeiden, muß man hier also nach derselben Methode diazotieren wie beim α. und β.Naphthylamin. Die Diazolösung von 6,85 g p.Phenetidin legt man dann in der bekannten Weise mit 11 g Acetondicarbonsäureester in essigsaurer Lösung zusammen. Das Combinationsprodukt ist nicht kristallinisch zur Abscheidung zu bringen; es fällt nach längerer Zeit als dunkles Oel aus, das man durch Abgießen der Flüssigkeit nach längerer Zeit zum Erstarren bringt. Es entsteht dabei zuerst eine weiche knetbare Masse, die nach weiterem Stehenlassen zu einem

steinharten Klumpen wird. Ausbeute 16,5 g. Durch Zerklopfen und Zerreiben des festen Klotzes in der Reibschale erhält man das Combinationsprodukt als ein rotbraunes Pulver, das offensichtlich wieder verhältnismäßig viel von dem roten Nebenkörper enthält. Dieser läßt sich auch durch häufig wiederholtes fraktioniertes Kristallisieren und allmähliche Anreicherung der Mutterlaugen mit dem Nebenkörper in geringen Mengen isolieren. Um sich ein allzulangwieriges Umkristallisieren zu ersparen und darum gleich beim erstenmal die Hauptmenge der roten Verunreinigung und der dem Combinationsprodukt noch anhaftenden harzigen und schmierigen Bestandteile zu entfernen, kocht man beim Umkristallisieren die alkoholische Lösung erst zweimal je 10—15 Minuten mit Tierkohle auf und filtriert die Lösung von dem, die Verunreinigungen zurückhaltenden Tierkohlenschlamm jedesmal ab. Durch einmaliges Umkristallisieren erhält man auf diese Weise schon orangegelbe Kristalle, die bei 76° sintern. Nach weiterem, eventuell noch mehrmaligem Umkristallisieren bekommt man den [p.Phenetidin-azo]-acetondicarbonsäureester analysenrein in hellgelben, rosettenförmig übereinander gelagerten Nadeln vom Schmp. 78—80°. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol, Essigester, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und hochsiedendem Ligroin, schwerer in mittelsiedendem und niedrigsiedendem Ligroin, so gut wie unlöslich in Wasser. Er löst sich ferner spielend leicht in conc. Schwefelsäure; aus der Lösung fällt durch Wasser ein citronengelber Körper wieder aus. Weiterhin löst er sich auch in heißer Natronlauge. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure entsteht hier nur eine Trübung.

Aus den Mutterlaugen kristallisierte bei dieser Combination als letzte Kristallisation ein merkwürdig flockiges

orangefarbiges Produkt aus, das seinem hohen Schmelzpunkt nach etwas ganz anderes sein mußte, als das Combinationsprodukt. Es erwies sich denn auch nach dem Abnutschen, Auswaschen und Umkristallisieren als ein rein weißer Körper vom Schmp. 139—141°. Diese weiße Verbindung wurde nicht näher untersucht, doch dürfte mit größter Sicherheit anzunehmen sein, daß dieser Körper eine schon beim Diazotieren entstandene Amidoazoverbindung ist. Diese Vermutung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß das p.Phenetidin gerade besonders dazu Neigung hat, beim Diazotieren Amidoazoverbindungen zu bilden, und daß bei der Darstellung der vorliegenden Combination die dabei nötige Versuchsanordnung, wie sie beim Naphthylaminderivat ausgeführt wurde, versehentlich nicht ganz streng befolgt worden war, besonders hinsichtlich des Ansäuerns der Nitritlösung. Nähere Untersuchungen konnten wegen der überaus geringen Menge des erhaltenen weißen Körpers nicht angestellt werden.

Analysen:

I. 0,1663 g Subst. gaben 0,3541 CO_2
0,9615 H_2O

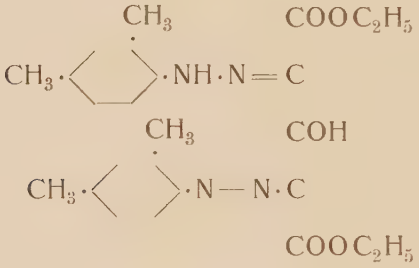
II. 0,1513 g Subst. gaben 11 ccm N bei 20° und 728 mm

Berechnet für $C_{17}H_{22}O_6N_2$	Gefunden I.	II.
C = 58,25 %	58,07 %	
H = 6,33 %	6,47 %	
N = 8,00 %		8,11 %
O = 27,41 %		

Mol. Gew. 350,196.

III.

[m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-m-xylylhydrazon.



Die bei der Darstellung des [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-m.xylylhydrazons sich ergebenden Komplikationen und Schwierigkeiten, die bei den anderen analogen Derivaten derselben Natur sind und dort sich wiederholen, sollen hier bei der m.Xylidinverbindung etwas eingehender behandelt werden. Bei den übrigen Derivaten erübrigt sich dann ein näheres Eingehen darauf

Da sich diese Azohydrazone nur sehr schwer umkristallisieren lassen und dabei ungemein leicht unter Abspaltung von Alkohol in den Ringkörper übergehen, muß man bei ihrer Darstellung danach trachten, sie schon als Rohprodukte möglichst rein zu erhalten.

Es hat sich in dieser Hinsicht als unzweckmäßig herausgestellt, die zweifache Kuppelung des Acetondicarbonsäureesters *in einer Combinationsphase* auszuführen und ihn also in einem Vorgang gleich mit zwei Molekülen

Azocomponente zusammenzulegen, da beim Combinieren der ersten Gruppe ganz andere Versuchsbedingungen erforderlich sind als beim Kuppeln der zweiten, der Methylengruppe. Die beiderseitigen Bedingungen liegen in entgegengesetzter Richtung und lassen sich nur schwer mit einander vereinigen. Es muß nämlich, wie schon im theoretischen Teil gezeigt wurde, beim Kuppeln der ersten Gruppe die Reaktionsflüssigkeit ziemlich wässrig gehalten werden; beim Zusammenlegen mit dem zweiten Molekül Azocomponente dagegen muß sie wegen der Schwerlöslichkeit des entstehenden Azohydrazons hochprozentig alkoholisch sein. Hat man also im Anfang eine ziemlich verdünnte Lösung, so kann man, wenn dann die Azocomponente an die zweite Gruppe herangeht, selbst durch gewaltige Mengen Alkohol doch nur schwer den erforderlichen Prozentgehalt erreichen, um das sehr schwer lösliche Azohydrazon in Lösung zu halten. Es fällt daher zu frühzeitig und demnach unrein aus.

War andererseits die Reaktionsflüssigkeit gleich von Anfang zu stark alkoholisch, so erfolgt sofort beim Zufließen der ersten Tropfen Diazolösung an einem geringen Teil des Acetondicarbonsäureesters gleich doppelte Kuppelung — jedenfalls durch Reagieren von Ketomolekülen — und es hat sich gezeigt, daß beim Gleichzeitigdoppeltkuppeln der zweifach combinierte Ester fast regelmäßig gleich als der rote Ringkörper auftritt.

Es entstehen bei dieser Versuchsanordnung also unfehlbar immer mehr oder minder große Mengen des roten Pyridazinonringkörpers, der ja als lästiges Nebenprodukt zunächst vermieden werden sollte. An ein Reinerhalten des Azohydrazons ist auf diese Weise in Anbetracht der Schwierigkeiten beim Umkristallisieren nicht zu denken. Man muß daher die Kuppelung der beiden Gruppen getrennt ausführen, indem man so verfährt, daß man den

Acetondicarbonsäureester zunächst in sehr verdünnter alkoholischer Lösung in der bekannten Weise nur mit einem Molekül Azocomponente zusammenlegt, den entstandenen Monoazokörper isoliert und eventuell umkristallisiert, diesen wieder in Alkohol löst und in der jetzt möglichst stark alkoholisch gehaltenen Flüssigkeit mit einem zweiten Molekül Azocomponente zusammenlegt. Die näheren Versuchsbedingungen sind folgende:

3,03 g m.Xylidin werden in 7,5 ccm conc. Salzsäure und 100 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten unter guter Rührung und Eiskühlung mit einer angesäuerten 20-prozentigen Nitritlösung diazotiert. Die so erhaltene Diazolösung läßt man unter Rühren in eine Mischung aus 6 g Acetondicarbonsäureester (= 20-prozentiger Ueberschuß) in 100 ccm Alkohol gelöst, und 12,5 g Natriumacetat (in 250 ccm Wasser gelöst) tropfenweise zufließen. Bei entstehender Trübung gibt man zunächst Alkohol hinzu, doch sucht man, um weitere Alkoholzugabe vermeiden zu können, durch Reiben mit einem Glasstab, noch besser durch Impfkristalle, den ausfallenden Körper sich möglichst bald kristallinisch ausscheiden zu lassen. Das Combinationsprodukt kommt in dieser Versuchsanordnung, unter Vermeidung von zu viel Alkohol, rein citronengelb und frei von den geringsten Spuren des roten Nebenkörpers heraus. Ein Umkristallisieren dieser Monoazoverbindung ist zur Vornahme der zweiten Kuppelung hier nicht nötig, da der Körper unter den vorerwähnten Bedingungen in vorzüglicher Reinheit erhalten wird. Zur Weiterverarbeitung nutscht man ihn einfach ab, wäscht nach und trocknet ihn im Exsiccator.

Nun geht man daran, auch die zweite Gruppe zu combinieren. Hatte man also beim Kuppeln der ersten Gruppe, wo es darauf ankam, daß der Acetondicarbonsäureester vollständig enolisiert war und daß die gesamte

Azocomponente nur an die eine Gruppe geht, die Flüssigkeit zu diesem Zwecke sehr wässrig gehalten, so fällt dieser Grund jetzt beim Combinieren der zweiten Gruppe fort. Umgekehrt muß jetzt die Flüssigkeit sehr hochprozentig alkoholisch sein, um den schwerlöslichen doppelt gekuppelten Körper in Lösung zu halten. Zu diesem Zweck reduziert man die Wassermenge beim Diazotieren auf das Mindestmaß und löst auch das zuzugebende Natriumacetat nicht in Wasser, sondern ebenfalls in Alkohol. Die näheren Ausführungsbedingungen sind folgende:

8,3 g des auf die oben beschriebene Weise einfach gekuppelten Esters werden in 100 ccm Alkohol gelöst, und dazu wird eine Lösung von 12,5 g Natriumacetat in 100 ccm Alkohol gegeben. Gleichzeitig stellt man aus 3,03 g m.Xylidin eine möglichst concentrierte Diazolösung her. Man löst dazu das m.Xylidin unter Erwärmen in 7,5 ccm conc. Salzsäure und 25 ccm Wasser auf und läßt es unter starker Rührung und guter Eiskühlung plötzlich erkalten, damit das salzsaure m.Xylidin beim Ausscheiden sehr fein verteilt herauskommt. In dieser feinen Verteilung kann es ohne Gefahr diazotiert werden, und zwar titriert man wieder mit einer angesäuerten! 20-prozentigen Nitritlösung bis zur Jodkaliumstärkepapierreaktion. Die so hergestellte hoch concentrierte Diazolösung läßt man unter Kühlung und sehr starker Turbinenrührung langsam in die anderseits hergestellte alkoholische Acetondicarbonsäureester-Natriumacetat-Mischung einlaufen. Den bald ausfallenden Niederschlag bringt man zunächst noch durch Alkoholzusatz wieder in Lösung; nachdem aber eine größere Menge Diazolösung zugetropft ist, ist er selbst durch die größten Mengen Alkohol (— so wurde gleich mit einem Mal $^1/_2$ Liter Alkohol zugegeben —) nicht mehr in Lösung zu halten. Das ausfallende Azohydrazon sieht zwar auch etwas rotgefärbt aus, doch rührt die Färbung nur von ganz geringen Spuren des intensiv

färbenden Ringkörpers her. Das Produkt fällt gleich so reichlich aus, daß es sofort abgenutscht werden kann. Es sieht nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol orangegelb aus. Ausbeute 10,7 g. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes ist 144—145°. Man kristallisiert es aus Ligroin um, in dem — als einer indifferenten Flüssigkeit — es sich ohne Zersetzung löst. Es kristallisiert in breiten, an den Enden zugespitzten lanzettförmigen Nadeln aus, an denen aber meist die Spitzen abgebrochen sind, so daß sie als breite Stäbchen erscheinen. Der Schmelzpunkt dieses Reinproduktes ist 145—147°. Das nach der vorbeschriebenen Methode erhaltene Rohprodukt vom Schmelzpunkt 144—145° war demnach also schon vorzüglich rein. Recht gut läßt sich das sonst so leicht zersetzliche Azohydrazon offenbar auch aus Methylalkohol umkristallisieren, wie ein im Kleinen angestellter Versuch zeigte. Die daraus erhaltenen Kristalle hatten zwar einen leichten Stich nach orangerot, doch sahen sie unterm Mikroskop rein und einheitlich aus und hatten auch den Schmelzpunkt des aus Ligroin erhaltenen Reinproduktes, nämlich 145—147°. Die orangerötliche Farbe des an sich gelben Azohydrazons rührte hier also von nicht in Betracht zu ziehenden, sehr geringen Spuren des roten Ringkörpers her. Aus verdünntem Eisessig läßt sich der Körper im Kleinen als Reagenzglasversuch auch ganz gut umkristallisieren, will man den Versuch aber mit größeren Mengen ausführen, so erhält man, infolge des zum Lösen erforderlichen Erhitzens, ein Produkt, das ziemliche Mengen des Spaltungskörpers enthält und rot aussieht. Es hat den Schmelzpunkt 142°, ist also nicht analysenrein.

Will man den Körper aus Alkohol umkristallisieren, so erhält man *bei kurzem Kochen* ein orangerotes Produkt, das sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch aus den gelben Nadeln des Azohydrazons und einem roten Körper

erweist. Der Schmelzpunkt ist 140—144°. Er ist also unscharf und durch den entstandenen roten Körper um einige Grad runtergedrückt. *Kocht man* die alkoholische Lösung dagegen *längere Zeit,* so kristallisiert beim Erkalten in einheitlicher Form *ein leuchtend carminroter Körper* aus, der den Schmp. 176° hat und *mit dem Nebenkörper identisch* ist, der bei dem Einfachkuppeln in Spuren in Nebenreaktion entstand. Durch das längere Kochen ist jetzt also die Spaltung des Azohydrazons zu einer vollständigen geworden.

Da hier beim m.Xylidinderivat immerhin ziemlich anhaltendes Kochen erforderlich war, um das Azohydrazon vollkommen in den Pyridazinonkörper überzuführen, so ist daraus ersichtlich, daß es doch nicht in so hohem Grade leichtzersetzlich und unbeständig ist; jedenfalls ist es viel stabiler als das Azohydrazon vom Toluidinderivat. Man kann es übrigens, falls es nicht so darauf ankommt, ein sehr reines Produkt zu erhalten, bei geschicktem Arbeiten auch recht gut in einer Phase darstellen und also den Acetondicarbonsäureester, entgegen der oben gegebenen Vorschrift, gleich *in einer Reaktion* mit *zwei Molekülen Azocomponente* zusammenlegen. Es besteht dabei nur die Schwierigkeit, für die Combinationsflüssigkeit den richtigen Alkoholprozentgehalt zu treffen, damit dieselbe einerseits nicht zu stark alkoholisch ist, um das Entstehen des Nebenkörpers möglichst zu vermeiden, andererseits daß sie nicht zu verdünnt ist, um beim Kuppeln der zweiten Gruppe den entstehenden schwerlöslichen Körper lange genug in Lösung halten zu können. Es gehört einige Uebung dazu, die zwischen diesen beiden Extremen richtige Mitte einzuhalten.

Das [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-m.xylylhydrazon ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Schwefel-

kohlenstoff, leicht in Aether, Eisessig und hochsiedendem Ligroin, schwerer in Methylalkohol und Alkohol. In kalter conc. Schwefelsäure löst es sich mit tiefpermanganatvioletter Farbe, die sofort in weinrot umschlägt und nach mehreren Zwischennüancen über Kirschrot und Cochenille schließlich in ein tiefes Echtrot übergeht. Aus dieser roten Lösung fällt durch Wasser ein roter Körper aus, der offenbar in ähnlicher Weise zustande gekommen ist, wie in der alkoholischen Lösung der Pyridazinonkörper. Gibt man im Augenblick, nachdem man das Azohydrazon mit conc. Schwefelsäure übergossen hat, zu der noch violetten und noch unveränderten Lösung sofort Wasser hinzu, so fällt das Azohydrazon im Wesentlichen anscheinend unverändert und nur durchsetzt von mehr oder minder großen Mengen des roten Umsetzungskörpers wieder aus.

Da zu vermuten stand, daß beim Lösen in der conc. Schwefelsäure, als einer alkoholentziehenden Flüssigkeit, ebenfalls eine Alkoholabspaltung und dabei die bereits vielfach erörterte Umsetzung vom Azohydrazon zum Pyridazinonring stattgefunden habe — wofür auch der Uebergang der zuerst violetten Lösung zu der roten Farbe sprach — so wurde der durch Wasser aus der conc. Schwefelsäure wieder ausgefällte Körper daraufhin untersucht, ob er mit dem aus der alkoholischen Lösung gewonnenen Pyridazinonkörper identisch sei. Das war nicht der Fall; so hatte er z. B. einen um ca. 50° höheren Schmelzpunkt. Auch ist er im Gegensatz zu dem Pyridazinon wasserlöslich. Weitere Untersuchungen ergaben, daß man es augenscheinlich mit einer Sulfonsäure zu tun hat. Bei der qualitativen Analyse stößt die Untersuchung auf Schwefel allerdings auf Schwierigkeiten. Dennoch ist der Schwefel nachweisbar. Die violette Nitroprussidreaktion ist nämlich nur ganz kurze Zeit sichtbar. Sie ist trotzdem unver-

kennbar, schlägt indes sofort in rot um und wird zuletzt schmutzig grün. Die mit Wasser aufgenommene Kalischmelze enthält also offenbar etwas, was die Schwefelreaktion stört. Eine Kontrollprobe der auf Schwefel zu untersuchenden Flüssigkeit, welcher zur Kontrolle ein paar Tropfen Ammoniumsulfid vorher zugegeben worden waren, zeigte dieselbe Erscheinung. Dieser aus der conc. schwefelsauren Lösung ausgefällte Körper charakterisiert sich also als eine Sulfonsäure. Er ist demgemäß auch leicht in Bicarbonat löslich, was bei dem Pyridazinonkörper nicht der Fall ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die in der conc. Schwefelsäure vor sich gegangene Verwandlung des gelben Azohydrazons in den roten Körper so zu deuten, daß die alkoholentziehende Wirkung der conc. Säure Abspaltung und Ringschluß herbeigeführt und den entstandenen Ringkörper gleichzeitig sulfuriert hat. Nähere Untersuchungen darüber wurden nicht angestellt.

Analysen:

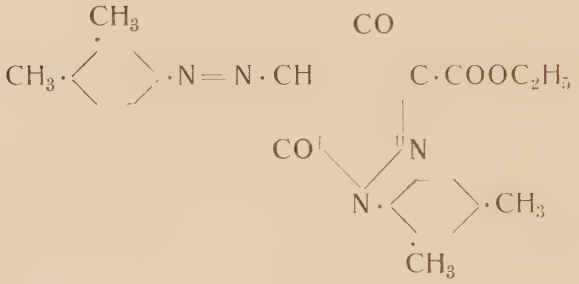
I. 0,1444 g Subst. gaben 0,3419 CO_2
0,0876 H_2O

II. 0,1436 g Subst. gaben 15,6 ccm N bei 17° und 716 mm

Berechnet für $CH_{30}O_5N_4$	Gefunden I.	II.
C = 64,34 %	64,57 %	
H = 6,49 %	6,79 %	
N = 12,02 %		12,05 %
O = 17,16 %		

Mol. Gew. 466,28.

1.m.Xylyl-4.keto-5.[m.xylidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester.



Man löst zu seiner Darstellung das [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-m.xylylhydrazon in Alkohol und kocht die Lösung längere Zeit am Rückflußkühler. Das Azohydrazon ist zunächst nur sehr schwer löslich, je weiter jedoch die Spaltung und Ringbildung durch das Kochen fortschreitet, desto mehr geht die gelbe Kristallmasse in Lösung und zwar mit roter Farbe. Ist die Spaltung zu einer vollkommenen geworden, so dampft man die Lösung eventuell noch etwas ein, da der Ringkörper viel leichter löslich ist als das Azohydrazon. Nach dem Erkalten scheidet sich ein scharlachroter Niederschlag ab, der bei größerer Concentration der Flüssigkeit zuweilen dunkelrot herauskommt. Aus Alkohol noch einmal umkristallisiert, bildet er schöne, leuchtend rote, schimmernde Kristalle, die sich unterm Mikroskop als glänzende Stäbchen zeigen. Er hat den Schmp. 175—176° und ist vollkommen identisch mit dem beim [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureester erhaltenen roten Nebenkörper. Er ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. In kalter conc. Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe. Durch Wasser fällt aus dieser Lösung ein roter Körper wieder aus.

Analysen:

I. 0,1484 g Subst. gaben 0,3560 CO_2
0,0759 H_2O

II. 0,1502 g Subst. gaben 18,0 ccm N bei 17° und 721 mm

Berechnet für $C_{23}H_{24}O_4N_4$	Gefunden I.	II.
C = 65,68 %	65,43 %	
H = 5,76 %	5,72 %	
N = 13,34 %		13,38 %
O = 15,23 %		

Mol. Gew. 420,23.

Nebenkörper vom [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester identisch mit 1.m.Xylyl-4.keto-5.[m.xylidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester.

Er tritt bei der Darstellung des von Göller angegebenen [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureesters als Nebenprodukt auf, meist nur in geringfügigen Spuren. Man trennt ihn von dem gelben Hauptkörper entweder durch fraktionierte Kristallisation oder dadurch, daß man die an dem roten Nebenkörper angereicherten Kristallisationen mit Ligroin auskocht; dabei geht der gelbe Körper in Lösung, der rote indes ist auch in heißem Ligroin fast unlöslich und bleibt beim raschen Filtrieren der heißen Lösung auf dem Filter zurück. So isoliert hat er den Schmp. 170—172°. Man kristallisiert ihn noch einmal aus Alkohol um und erhält ihn so in den schönen roten Kristallen vom Schmp. 175—176°. Er ist also vollkommen

identisch mit dem durch doppeltes Kuppeln des Acetondicarbonsäureesters über die Zwischenstufe des Azohydrazons erhaltenen 1.m.Xylyl-4.keto-5.[m.xylidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester.

Analysen:

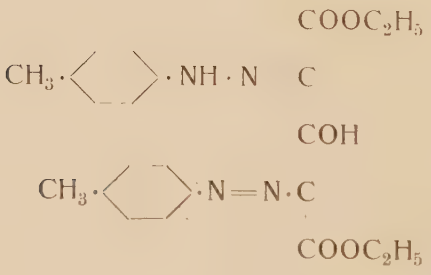
I. 0,1458 g Subst. gaben 0,3501 CO_2
0,0779 H_2O

II. 0,1511 g Subst. gaben 18,2 ccm N bei 19° und 724 mm

Berechnet für	Gefunden	
$C_{23}H_{24}O_4N_4$	I.	II.
C = 65,68 %	65,49 %	
H = 5,76 %	5,98 %	
N = 13,34 %		13,41 %

Mol. Gew. 420,23.

[p.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-p.tolylhydrazon.

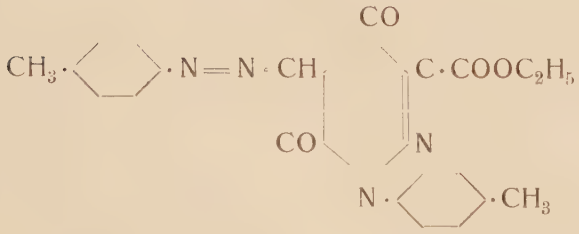


Das p.Toluidin-azohydrazon wird in genau derselben Weise, wie beim m.Xylidinderivat ausführlich beschrieben wurde, ausgeführt. Am besten combiniert man wieder in zwei Phasen, erhält aber auch beim Kuppeln in einem Reaktionsvorgang unter Umständen ein ganz brauchbares

Produkt, das allerdings meist ziemlich durch den roten Ringkörper verunreinigt ist. Beim Combinieren in *einer* Phase verfährt man folgendermaßen: Die Diazolösung von 5,35 g p.Toluidin läßt man unter Rührung langsam in eine alkoholische Lösung von 5,1 g Acetondicarbonsäureester einfließen, der man 25 g gelöstes Natriumacetat zugesetzt hat. Die Combination tritt sofort ein und es scheidet sich alsbald ein ziegelroter Niederschlag aus, der durch Zugabe von Alkohol wieder in Lösung geht. Nach kurzer Zeit beginnt sich das Combinationsprodukt dann kristallinisch abzuscheiden. Da es ziemlich viel des roten Ringkörpers enthält, so war die Combinationsflüssigkeit also im vorliegenden Falle von Anfang an zu alkoholisch gehalten. Für die Reinheit des Produktes vorteilhafter, wenn auch umständlicher, ist es natürlich auch hier wieder, die beiden Gruppen des Acetondicarbonsäureesters in zwei Phasen zu combinieren, wie es beim m.Xylidinderivat beschrieben wurde. Man nutscht das Combinationsprodukt sobald als möglich ab, da das p.Toluidin-azohydrazon besonders leicht zu der Abspaltung und Ringbildung neigt und daher in weit höherem Grade als das m.Xylidinderivat der Gefahr der Zersetzung unterliegt. Es bildet orangerote, stark lichtbrechende, schimmernde Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als rein gelbe rhombische Tafeln erweisen, zwischen denen in größerer Menge rote Kristalle eingebettet sind; diese geben den gelben Tafeln beim Betrachten mit dem bloßen Auge das Aussehen von roten Kristallen. Ausbeute 5,7 g. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach einiger Zeit eine zweite Kristallisation ab. Diese besteht nicht aus dem Azohydrazon, sondern aus ziegelroten asbestartigen Fäden vom Schmelzpunkt 216° und ist identisch mit dem unter Alkoholabspaltung entstehenden Ringkörper. Es hat also schon das kurze Stehen in der Mutterlauge hier genügt, um das Azohydrazon in den

Ringkörper überzuführen. Im Gegensatz zum m.Xylidinderivat ist das p.Toluidin-azohydrazon in Alkohol sehr leicht löslich. Es löst sich ferner leicht in Chloroform, Eisessig, Benzol, Essigester, Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, hochsiedendem und mittelsiedendem Ligroin, Aceton und Schwefelkohlenstoff; etwas schwerer in Aether; sehr wenig in niedrig siedendem Ligroin. In Wasser ist es ganz unlöslich. Bei Umkristallisierversuchen zeigen sich wieder ähnliche Erscheinungen wie beim m.Xylidinderivat. Aus Alkohol kristallisieren bei sehr conc. Lösung sofort zwei Körper aus, das gelbe Azohydrazon und die ziegelroten Kristalle des Ringkörpers. War die Lösung nicht so concentriert, sodaß der Körper einige Zeit in Lösung bleibt, so kristallisieren *nur* ziegelrote asbestartige Fäden vom Schmelzpunkt 216° aus. Das Azohydrazon ist also in der alkoholischen Lösung glatt in den Ringkörper übergegangen. Dagegen läßt es sich ohne Zersetzung aus dem indifferenten Ligroin umkristallisieren. Man erhält so hellgelbe rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 115—117°. Beim Umkristallisieren aus Eisessig kommen tiefrote Kristalle heraus. Sie hatten einen sehr unscharfen und viel tiefer liegenden Schmelzpunkt. Beim Betrachten durchs Mikroskop zeigt es sich, daß die Kristallmasse zum Teil noch aus den hellgelben Tafeln des Azohydrazons besteht, daß ein großer Teil aber in der Eisessiglösung in einen roten Körper übergegangen ist. Der p.Toluidinazohydrazonkörper löst sich in kalter conc. Schwefelsäure unter der typischen Hydrazonreaktion mit dunkelvioletter Farbe, die sofort in weinrot und über einige Zwischennüancen in echtrot umschlägt. Aus der Lösung fällt durch Wasser ein orangegelber Körper aus. Das Azohydrazon wurde hier beim p.Toluidinderivat dann gleich in den Ringkörper übergeführt und als solcher weiter untersucht.

1.p.Tolyl-4.keto-5.[p.toluidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester.



Man löst [p.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester-p.tolylhydrazon in heißem Alkohol und läßt die Lösung einige Zeit stehen. Noch besser ist es, die Lösung einige Zeit zu kochen, um sicher zu sein, daß die Spaltung eine vollständige geworden ist. Nach dem Erkalten kristallisiert ein aufgeschlemmtem Asbest ähnlicher, ziegelroter Brei aus. Dieses Produkt hat den Schmelzpunkt 214—216°. Nach nochmaligem Umkristallisieren erhält man das Reinprodukt vom Schmelzpunkt 216°. Noch einfacher kann man diese Verbindung erhalten, wenn man das [p.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester-p.tolylhydrazon gar nicht erst isoliert, sondern gleich die Combinationsflüssigkeit kurze Zeit erhitzt und dann einige Tage stehen läßt. Das Azohydrazon geht so schon in der Combinationsflüssigkeit in den Pyridazinonkörper über und kristallisiert daraus in den bekannten asbestartigen Fäden aus. Ferner erhält man den 1.p.Tolyl-4.keto-5.[p.toluidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester immer bei der Darstellung des Azohydrazons als zweite Kristallisation, da durch das für ein zweites Auskristallisieren bedingte längere Stehenlassen der Mutterlauge das noch darin enthaltene Azohydrazon unfehlbar in den roten Pyridazinonkörper übergeht. Bekannt ist es ferner, daß man ihn bei der Darstellung des [p.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureesters zumeist als Nebenprodukt erhält. Der Körper ist leicht lös-

lich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. In kalter conc. Schwefelsäure löst er sich je nach der Concentration mit ziegelroter bis roter Farbe. Durch Wasser fällt aus der Schwefelsäurelösung ein orangegelber Niederschlag aus.

Analysen:

I. 0,1402 g Subst. gaben 0,3306 CO_2
0,0655 H_2O

II. 0,1524 g Subst. gaben 19,7 ccm N bei 18° und 727 mm

Berechnet für	Gefunden	
$C_{21}H_{20}O_4N_4$	I.	II.
C = 64,25 %	64,31 %	
H = 5,14 %	5,23 %	
N = 14,29 %		14,51 %
O = 16,32 %		

Mol. Gew. 392,20.

Roter Nebenkörper vom [p.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester identisch mit 1.p.Tolyl-4.keto-5.[p.toluidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester.

Er entsteht unter den bereits erörterten Bedingungen beim [p.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester als Nebenkörper. Man isoliert ihn durch fraktionierte Kristallisation und erhält ihn in asbestartigen ziegelroten Fäden vom Schmelzpunkt 216°. Seinen Eigenschaften und seiner prozentualen Zusammensetzung nach ist er vollkommen identisch mit dem aus dem p.Toluidin-azohydrazon erhaltenen Pyridazinonkörper. Auch die Schmelzpunkte stimmen scharf überein. Er löst sich wie jener in conc. Schwefelsäure

mit roter Farbe. Durch Wasser fällt aus dieser Lösung ein rötlicher Niederschlag aus. Auch in verdünnter Natronlauge löst er sich auf. Die Lösung wird durch Kochen nicht wesentlich verändert. Durch Essigsäure fällt kein Niederschlag aus, dagegen scheidet sich durch Salzsäure ein orangeroter Körper in Flocken ab. Der durch die Mineralsäure gefällte Niederschlag ist also eine Carbonsäure. Dies findet sich auch dadurch bestätigt, daß er sich leicht in Bicarbonat löst.

Analysen:

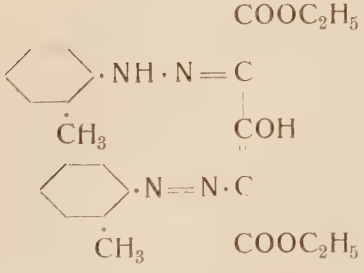
I. 0,1456 g Subst. gaben 0,3416 CO_2
0,0684 H_2O

II. 0,1434 g Subst. gaben 18,7 ccm N bei 18° und 724 mm

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_4N_4$	Gefunden I.	II.
C = 64,25 %	63,99 %	
H = 5,14 %	5,26 %	
N = 14,29 %		14,57 %
O = 16,32 %		

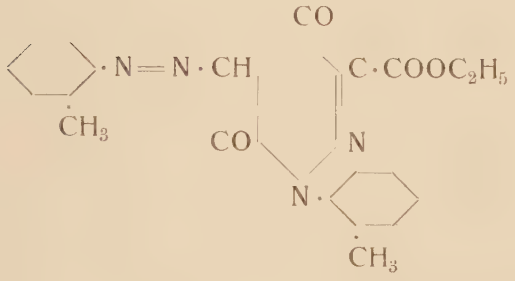
Mol. Gew. 392,20.

[o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-o.tolylhydrazon.



Man erhält diesen Körper in der beim p.Toluidinderivat näher ausgeführten Weise durch doppeltes Kuppeln des Acetondicarbonsäureesters mit zwei Molekülen o.Toluidindiazolösung. Man legt also die Diazolösung von 5,35 g o.Toluidin nach einer der bereits angegebenen Methoden mit 5,1 g Acetondicarbonsäureester in essigsaurer Lösung zusammen. Am besten führt man die Combination wieder in zwei Phasen aus, wobei man beim Kuppeln der ersten Gruppe zweckdienlich etwas Ueberschuß an Acetondicarbonsäureester nimmt, der ja beim Isolieren des Zwischenproduktes wieder mit entfernt wird. Im vorliegenden Falle wurde die Combination gleich in einer Phase ausgeführt, da das Azohydrazon hier gleich auf den Ringkörper weiter verarbeitet wurde. Es wurde darum auch, da ja ein Entstehen des sonst so lästigen roten Körpers hier nichts schadete und die sonst für das Combinationsprodukt bestehende Gefahr wegfiel, gleich in stark alkoholischer Reaktionsflüssigkeit gearbeitet. 5,35 g o.Toluidin wurde in 15 ccm conc. Salzsäure und möglichst wenig Wasser unter Erwärmen gelöst, mit einer 20-prozentigen Nitritlösung diazotiert und diese Diazolösung langsam in eine Mischung aus 5,1 g Acetondicarbonsäureester (in viel Alkohol gelöst) und 25 g Natriumacetat (ebenfalls in Alkohol gelöst) gegossen. Es scheidet sich dabei ein roter Körper in Flocken ab. Zur Untersuchung dieses Produktes wurde eine kleine Probe abgenutscht und getrocknet. Es löst sich in conc. Schwefelsäure mit der bekannten und für alle diese Azohydrazone so charakteristischen tiefvioletten Farbe, die alsbald in Rot umschlägt. Daraus ergibt sich also, daß das Combinationsprodukt trotz seiner roten Farbe noch das Azohydrazon darstellt und nur von dem Pyridazinonkörper mehr oder minder durchsetzt ist. Zu weiteren Untersuchungen wurde das Combinationsprodukt, ohne isoliert zu werden, gleich auf den Ringkörper weiterverarbeitet.

1.o.Tolyl-4.keto-5.[o.toluidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester.



Die Combinationsflüssigkeit vom [o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester-o.tolylhydrazon wurde, ohne das Azohydrazon erst zu isolieren, kurz erhitzt, bis das ausgefallene Combinationsprodukt wieder in Lösung gegangen war, und dann einige Zeit stehen gelassen. Es kristallisieren dann aus der Flüssigkeit orangefarbige asbestartig verfilzte, spinnwebenfeine Nadeln aus. Das Produkt ist ganz einheitlich und sehr rein. Das Azohydrazon ist also quantitativ in den Pyridazinonkörper übergegangen. Das Rohprodukt hat den Schmp. 167°. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, Alkohol, Eisessig, Benzol, Essigester, Methylalkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff; ein wenig schwerer in Aether, Tetrachlorkohlenstoff und hochsiedendem Ligroin, noch schwerer in mittelsiedendem Ligroin, sehr schwer in niedrigsiedendem Ligroin, ganz unlöslich ist es in Wasser.

Aus Alkohol umkristallisiert hat es den Schmelzpunkt 170—171°. Es löst sich in conc. Schwefelsäure mit ziegelroter Farbe. Durch das Erwärmen der Combinationsflüssigkeit ist also die Hydrazonreaktion des ursprünglichen Combinationsproduktes vollständig verschwunden,

und dieses ist dabei quantitativ zersetzt und in den Spaltungskörper übergeführt worden.

Analysen:

I. 0,1584 g Subst. gaben 0,3727 CO_2
0,0737 H_2O

II. 0,1459 g Subst. gaben 18,6 ccm N bei 19° und 718 mm

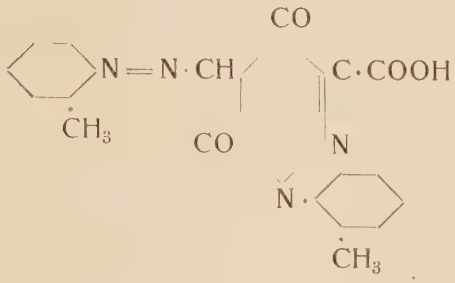
Berechnet für $C_{21}H_{20}O_4N_4$	Gefunden I.	II.
C = 64,25 %	64,17 %	
H = 5,14 %	5,21 %	
N = 14,29 %		14,08 %
O = 16,32 %		

Mol. Gew. 392,20.

Nebenkörper vom [o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester identisch mit 1.o.Tolyl-4.keto-5.[o.toluidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester.

Er tritt, wie bereits an anderer Stelle behandelt wurde, bei der Darstellung des Göllerschen [o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureesters je nach den Versuchsbedingungen in mehr oder minder großen Mengen als Nebenkörper auf und läßt sich nur schwierig von dem Hauptprodukt trennen. Mit einiger Mühe gelingt es indes, ihn durch häufige fraktionierte Kristallisation zu isolieren. Er kristallisiert aus Alkohol in feinen orange bis orangeroten Nadeln aus, die einen dicken asbestartigen Brei bilden. Er hat den Schmp. 170—171° und ist vollkommen identisch mit dem im Vorstehenden aufgeführten o.Toluidinpyridazinonkörper. In conc. Schwefelsäure löst er sich mit ziegelroter Farbe.

1.o.Tolyl-4.keto-5.[o.toluidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäure.



Der 1.o.Tolyl-4.keto-5.[o.toluidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester wird in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten fällt man aus der roten Lösung durch verdünnte Salzsäure einen orangeroten Körper aus, der sich als eine Carbonsäure erweist. Er löst sich leicht in Bicarbonat und etwas auch in Wasser. Beim Erhitzen des Körpers entweicht Kohlensäure, was ebenfalls das Vorhandensein einer Carboxylgruppe anzeigt. Im übrigen ist der Pyridazinonkörper durch die Natronlauge nicht angegriffen worden, sondern es ist lediglich die eine Carbäthoxylgruppe verseift worden. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer besonders in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Das Rohprodukt hat den Schmp. 241°. Aus Alkohol umkristallisiert, in dem er sich übrigens auch nicht sehr leicht löst, bildet er leuchtend rote Kristalle, die sich unterm Mikroskop als kurze gelbrote bis dunkelrote Stäbchen erweisen und bei langsamem Auskristallisieren sich tannenzweigartig aneinanderlagern. Das Reinprodukt hat den Schmp. 242°.

Analysen:

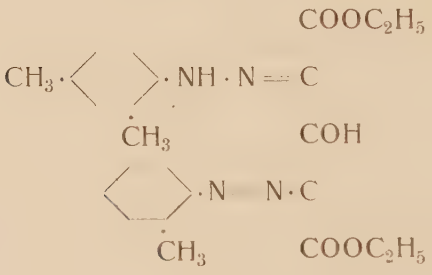
I. 0,1314 g Subst. gaben 0,3002 CO_2
0,0540 H_2O

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4N_4$	Gefunden I.
C = 62,60 %	62,31 %
H = 4,43 %	4,60 %
N = 15,39 %	
O = 17,57 %	

Mol. Gew. 364,168.

Da hier nur eine Kontrollanalyse erforderlich war, erübrigen sich weitere Analysen.

[o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-m.xylylhydrazon.



8,0 g [o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester löst man in 500 ccm Alkohol und gibt dazu die Lösung von 12,5 g in 100 ccm Alkohohl gelöstem Natriumacetat. In diese Mischung läßt man unter Rührung und Kühlung die hochconcentrierte Diazolösung von 3,03 g m.Xylidin (die man mit 7,5 ccm conc. Salzsäure, 20 ccm Wasser und einer 20-prozentigen Nitritlösung hergestellt hat) langsam einfließen. So oft dabei eine Ausscheidung erfolgt, gibt man bis zur Lösung derselben weitere Mengen Alkohol hinzu. Wenige Minuten nach dem Combinieren fällt das

Combinationsprodukt als ein orangegelber reicher Kristallbrei aus, den man sofort abnutscht, auswäscht und trocknet. Das Rohprodukt ist schon sehr rein. Nach einiger Zeit scheidet sich eine zweite Kristallisation aus, die auch noch sehr rein ist, da dieses variierte Azohydrazon beständiger ist als das Toluidin-azohydrazon. Ausbeute 8,1 g. Es ist überaus leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und hochsiedendem Ligroin, leicht löslich in Essigester, Eisessig und Aether, schwerer in Alkohol, Methylalkohol und mittelsiedendem Ligroin, sehr schwer in niedrigsiedendem Ligroin, ganz unlöslich in Wasser. Umkristallisiert aus Ligroin, bildet es gelbe lanzettförmige Kristalle, es hat also dieselbe Kristallform wie das [m.Xylidin-azo]acetondicarbonsäureester-m.xylylhydrazon. Der Schmp. ist 132—134°, wobei sich das *orangegelbe* Azohydrazon leuchtend rot färbt und eine Gasentwicklung erkennen läßt. In conc. Schwefelsäure gibt es die für diese Azohydrazone charakteristische violette Lösung, die alsbald in rot umschlägt. Die mit dem Körper angestellte Bülowsche Reaktion fiel negativ aus, wie bei allen diesen Verbindungen. Die Hydrazongruppe reagiert eben schon hier mit der conc. Schwefelsäure ohne den Bichromatzusatz.

Analysen:

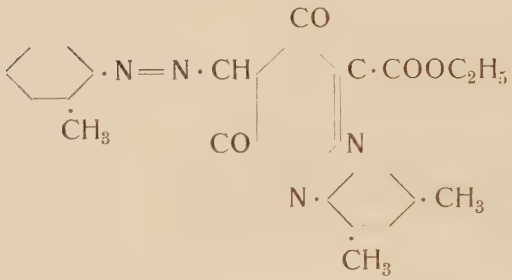
I. 0,1455 g Subst. gaben 0,3398 CO_2
0,0806 H_2O

II. 0,1438 g Subst. gaben 15,8 ccm N bei 19° und 717 mm

Berechnet für $C_{24}H_{28}O_5N_4$	Gefunden I.	II.
C = 63,67 %	63,69 %	
H = 6,24 %	6,20 %	
N = 12,39 %		12,12 %
O = 17,69 %		

Mol. Gew. 452,26.

1.m.Xylyl-4.keto-5.[o.toluidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester.



Man erhält diesen Körper durch Kochen des [o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester-m.xylylhydrazons mit Alkohol, wobei das Azohydrazon in den Ringkörper übergeht. Noch einfacher ist es, das noch in der Combinationsflüssigkeit steckende Azohydrazon gleich auf das Pyridazinon zu verarbeiten. Es wurde dazu einfach die Mutterlauge eingedampft, wobei die Lösung concentriert und zu gleicher Zeit das Azohydrazon in den Ringkörper übergeführt wird. Nach dem Erkalten scheidet er sich als ein reichlicher orangefarbiger, verfilzter Kristallbrei aus. Man kann beim Erhitzen der Flüssigkeit den Uebergang vom Azohydrazon zum Pyridazinon sehr augenscheinlich beobachten; er kennzeichnet sich dadurch, daß die ursprüglich gelbe Mutterlauge beim Erhitzen sofort tiefrot wird. Der Schmelzpunkt des Pyridazinons ist, wie bei allen Derivaten, viel höher als der des Azohydrazons. Der Schmelzpunkt ist 171—173°.

Analysen:

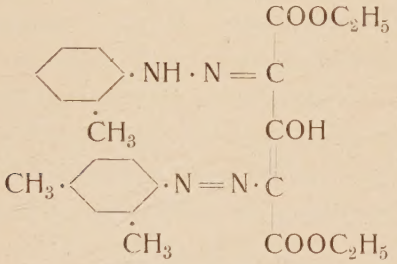
I. 0,1388 g Subst. gaben 0,3311 CO_2
0,0711 H_2O

II. 0,1488 g Subst. gaben 19,0 ccm N bei 20° und 719 mm

Berechnet für	Gefunden	
$C_{22}H_{22}O_4N_4$	I.	II.
C = 64,99 %	65,06 %	
H = 5,46 %	5,73 %	
N = 13,80 %		14,07 %
O = 15,76 %		

Mol. Gew. 406,216.

[m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-o.tolylhydrazon.



8,35 g [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureester löst man in 500 ccm Alkohol und gibt dann 12,5 g in 100 ccm Alkohol gelöstes Natriumacetat hinzu. In diese Mischung läßt man eine, unter möglichster Einschränkung von Wasser hergestellte hochconcentrierte Diazolösung von 2,68 g o.Toluidin unter starker Rührung und Kühlung einfließen. Ein sich während der Combination ausscheidender Niederschlag wird durch weitere Mengen Alkohol wieder zum Lösen gebracht. Nach 10—20 Min. fällt ein orangegelber Kristallbrei aus, den man sofort abnutscht und zuerst mit verdünntem Alkohol, dann zum Entfernen der anorganischen Salze gründlich mit Wasser auswäscht. Eine nach kurzer Zeit sich ausscheidende zweite Kristallisation liefert ein ebenfalls sehr reines Produkt; das Azohydrazon ist hier

also ziemlich beständig. Ausbeute 8 g. Da die Reaktionsflüssigkeit hochprozentig alkoholisch ist, stecken noch weitere Mengen des Körpers in der Mutterlauge, und es kommen aus der Flüssigkeit auch immer von Neuem weitere Kristallisationen heraus. Indes ist es am einfachsten und praktischsten, die noch in der Mutterlauge steckenden Mengen des Azohydrazons gleich weiter auf das Pyridazinon zu verarbeiten, da es beim Einengen der Flüssigkeit sowieso leicht in den Ringkörper übergeht. In Schwefelsäure löst es sich mit der charakteristischen tiefvioletten Farbe, die alsbald in weinrot umschlägt. Der Körper charakterisiert sich also als Hydrazon. Er ist ungemein leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und hochsiedendem Ligroin, leicht löslich in Essigester, Aether, Eisessig und mittelsiedendem Ligroin, schwerer in Alkohol, Methylalkohol und niedrigsiedendem Ligroin, ganz unlöslich in Wasser. Aus Ligroin umkristallisiert hat er den Schmelzpunkt 125—127°.

Analysen:

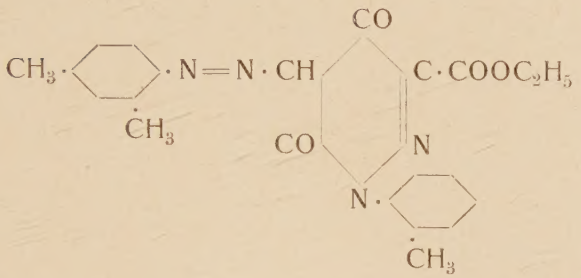
I. 0,1553 g Subst. gaben 0,3612 CO_2
0,0881 H_2O

II. 0,1532 g Subst. gaben 17,4 ccm N bei 21° und 719 mm

Berechnet für	Gefunden	
$C_{24}H_{28}O_5N_4$	I.	II.
C = 63,67 %	63,43 %	
H = 6,24 %	6,35 %	
N = 12,39 %		12,48 %
O = 17,69 %		

Mol. Gew. 452,26.

1.o.Tolyl-4.keto-5.[m.xylidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester.



Man löst zur Darstellung dieses Körpers das [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureester-o.tolylhydrazon in Alkohol und kocht die Lösung so lange, bis es vollständig gespalten und in den Ringkörper übergeführt ist. Am besten und am einfachsten jedoch verfährt man so, daß man gleich die Mutterlauge des [m.Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureester-o.tolylhydrazons auf das Pyridazinon verarbeitet. Man erhitzt sie zu diesem Zweck, wobei die gelbe Lösung sofort tiefrot wird und damit den Uebergang des Azohydrazons in den Ringkörper anzeigt. Am besten dampft man die Mutterlauge gleichzeitig etwas ein, da das Pyridazinon leichter löslich ist als das Azohydrazon. Es kristallisiert dann ein orangefarbiger verfilzter Kristallbrei aus, der sich unterm Mikroskop als ein Gewirr von haarfeinen langen Nadeln erweist. Noch einmal aus Alkohol umkristallisiert, hat der Körper den Schmelzpunkt 180—182°. Er löst sich in kalter conc. Schwefelsäure mit roter Farbe und im übrigen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. In Wasser ist er unlöslich.

Analysen:

I. 0,1510 g Subst. gaben 0,3599 CO_2
0,0768 H_2O

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_4N_4$	Gefunden I.
C = 64,99 %	65,00 %
H = 5,46 %	5,69 %
N = 13,80 %	
O = 15,76 %	

Mol. Gew. 406,216.

Weitere Analysen erübrigen sich, da das ihm entsprechende Azohydrazon vollständig analysiert worden ist und da er aus dem letzteren in ganz analoger Weise entstanden ist, wie der 1.m.Xylyl-4.-keto-5.[o.toluidin-azo]-6.pyridazinon-3.carbonsäureäthylester aus dem [o.Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester-m.xylylhydrazon.